

Inline-Online Erfassung von Prozessabläufen bei der Extraktreinigung im Zuckerfabrikationsprozess

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Mohsen Ajdari Rad

aus dem Iran

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschluss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. M. H. Wagner

Gutachter: Prof. Dr. sc. tech. B. Senge

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. H. Kunzek

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Mauch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 02.07.2002

Berlin 2002

D 83

Abstract

Rheologische Methoden zur Aufklärung ablaufender Vorgänge während der Verarbeitung von Rohstoffen zu Lebensmitteln gehören zu den neueren Untersuchungsmethoden der Lebensmitteltechnik. Ein physikalisches inline-online Messverfahren auf der Molekül- oder Partikelebene dient als analytisches Fenster zur Erfassung und Optimierung ablaufender Verfahrensschritte.

Ziel der Arbeit war es, den Stand des Wissens bezüglich des Ablaufs der chemischen bzw. physikalischen Vorgänge in der Extraktreinigung zu erweitern und vertiefen. Es wurden die fluiddynamische Kennwerte des Extraktes in Betriebsversuchen mit Hilfe eines Kapillarviskosimeters und nach ersten Erkenntnissen zum Deformationssystem mit Hilfe des Luftlagerreometers UDS 200 ermittelt. Zur Erfassung der Veränderungen der rheologischen Eigenschaften in der Extraktreinigungsprozessschritten (Vorkalkung, Hauptkalkung und 1. Carbonatation) sowie zur Ermittlung der Einflussparameter (Temperatur und pH-Wert) auf das rheologische Verhalten der Vorkalkung wurde ein Torsionsschwinger verwendet. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes und der Einfluss von Dextran auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation ermittelt und quantifiziert.

Bei der Untersuchung von Extrakten mit einem Hochleistungsreometern wurde ein stark ausgeprägtes nicht Newtonsches Verhalten im Schergeschwindigkeitbereich von $0,1 - 50 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Zur Beschreibung des Deformationssystems wird der Modellansatz von OSTWALD/de WAELE mit einem Bestimmungsmaß von $0,94 - 0,98$ oder geeigneter der 2. Polynominal-Ansatz vorgeschlagen. Das nicht-Newtonsche Fließverhalten des Extraktes nimmt mit zunehmenden Konzentration an hochmolekularen Bestandteilen wie z. B. Pectin zu. Als kritische Pectinkonzentration für den Umschlag des Deformationssystems wird eine Konzentration $\geq 2 \text{ g/l}$ ermittelt.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die chemischen und physikalischen Vorgänge in der Vorkalkung und der 1. Carbonatation einen großen Einfluss auf die rheologischen Kennwerte des Extraktes und des hauptgekalkten Extraktes ausüben. Die Auswertung des Viskositätsverlaufes in den genannten Prozessschritten der Extraktreinigung ermöglicht ein besseres Verständnis der ablaufenden chemischen/physikalischen Reaktionen und Strukturierungsmechanismen.

Von Bedeutung ist die mögliche Nutzung der Prozessviskosität in diesen Prozessabläufen als Führungsgröße zur optimierten Technologiegestaltung. Aus den ermittelten Erkenntnissen können die optimalen pH-Wert-Führung des Prozesses bei der Vorkalkung abgeleitet werden. Durch die Berechnung der Geschwindigkeit der Viskositätsänderungen $\Delta\eta/\Delta t$ während der Vorkalkung besteht die Möglichkeit, den optimalen pH-Wert-Endpunkt der Vorkalkung festzulegen. Weiterhin wurde der Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des pH-Wertes am optimalen Flockungspunktes bestimmt und die Temperatur-Verweilzeit-Korrelation der Vorkalkung bei einstufiger bzw. progressiver Vorkalkung quantifiziert. Über die Messung des Viskositätsverlaufes der 1. Carbonatation entsteht eine weitere Möglichkeit auf rheologischem Wege den optimalen pH-Wert-Endpunkt der 1. Carbonatation als neue Methode zu bestimmen.

Es wurde festgestellt, dass die Vorkalkungstemperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Qualität des gereinigten Extraktes ausübt. Allgemein kann konstatiert werden, dass die kalte Fahrweise der Vorkalkung einen positiven Einfluss auf die Zunahme der effektiven Alkalität und des Extraktreinigungseffektes sowie einen positiven Einfluss auf die Abnahme der Farbe des gereinigten Extraktes und des Dicksaftes und auf die Abnahme des Kalksalzgehaltes des gereinigten Extraktes liefert. Es bestätigte sich, dass die Zunahme der Dextrankonzentration sowohl in der Modelllösung als auch in den Extrakten aus großtechnischen Anlagen zur Verschlechterung der Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation durch Neigung zur Feinpartikelbildung infolge der Ausbildung sphärischer Barrieren zwischen den CaCO_3 -Kristallen und zur Zunahme der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation führen kann.

Inhaltsverzeichnis.....	I-III
Abbildungsverzeichnis	IV-VII
Tabellenverzeichnis	VIII-IX
Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen	X-XII
1 Einführung.....	1
2 Aufgabenstellung	2
3 Literaturübersicht	4
3.1 Extraktzusammensetzung	4
3.1.1 <i>Stickstoffhaltige organische Stoffe.....</i>	<i>5</i>
3.1.1.1 <i>Eiweißstoffe.....</i>	<i>5</i>
3.1.1.2 <i>Betain.....</i>	<i>6</i>
3.1.2 <i>Pectinstoffe.....</i>	<i>6</i>
3.1.3 <i>Dextran.....</i>	<i>8</i>
3.2 Extraktreinigung.....	9
3.2.1 <i>Grundlage und Definition.....</i>	<i>9</i>
3.2.2 <i>Aufgaben der Extraktreinigung</i>	<i>10</i>
3.3 Vorkalkung	11
3.3.1 <i>Grundlage und Definition.....</i>	<i>11</i>
3.3.2 <i>Kolloidchemische Verhalten des Extrakts in der Vorkalkung.....</i>	<i>12</i>
3.4 Reaktionen bei der Vorkalkung	12
3.4.1 <i>Neutralisierung der Säuren</i>	<i>13</i>
3.4.2 <i>Koagulation der Kolloide.....</i>	<i>14</i>
3.4.2.1 <i>Flockungsreaktion der Proteine.....</i>	<i>16</i>
3.4.2.2 <i>Flockung des Pectins.....</i>	<i>18</i>
3.5 Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der auftretenden Reaktionen bei der Vorkalkung	19
3.5.1 <i>Vorkalkungstemperatur.....</i>	<i>19</i>
3.5.2 <i>Verweilzeit</i>	<i>20</i>
3.5.3 <i>Art der Kalkzugabe.....</i>	<i>21</i>
3.5.3.1 <i>Einstufige Vorkalkung</i>	<i>21</i>
3.5.3.2 <i>Progressive Vorkalkung.....</i>	<i>21</i>
3.5.3.3 <i>Progressive Vorkalkung mit Gegenstrom des alkalisierten Extraktes.....</i>	<i>22</i>
3.5.4 <i>pH-Wert des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung.....</i>	<i>22</i>
3.6 Erste Carbonatation.....	23
3.6.1 <i>Grndlage und Definition.....</i>	<i>23</i>
3.6.2 <i>Chemische Reaktionen bei der Carbonatation.....</i>	<i>23</i>
3.6.3 <i>Aggregationsmechanismus der CaCO₃-Kristalle in der Carbonatation.....</i>	<i>24</i>
3.6.4 <i>Feststoffabtrennung der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation</i>	<i>25</i>
3.7 Mess- und Regelungstechnik in den Extraktreinigungsschritten.....	26
3.8 Rheologie und Zuckertechnologie.....	27
4 Material und Methoden.....	29
4.1 Material.....	29
4.1.1 <i>Extraktgewinnung.....</i>	<i>29</i>
4.1.2 <i>Extraktgewinnung aus Zuckerrüben von Lagerungsversuchen.....</i>	<i>30</i>
4.1.3 <i>Herstellung einer Modelllösung (extraktähnlich)</i>	<i>30</i>
4.2 Methoden und Aufbau der Versuchsanlagen.....	32
4.2.1 <i>Aufbau der Versuchsanlage für die Extraktreinigungsversuche</i>	<i>32</i>

4.2.2	<i>Bedingungen der standardisierten Extraktreinigung</i>	33
4.2.2.1	<i>Vorkalkung</i>	33
4.2.2.2	<i>Hauptkalkung</i>	33
4.2.2.3	<i>1. Carbonatation</i>	33
4.2.2.4	<i>2. Carbonatation</i>	33
4.2.3	<i>Rheologische Erfassung des Extraktreinigungsprozesses</i>	34
4.2.4	<i>Versuchsanlage zur Bestimmung der kinematischen und dynamischen Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation</i>	35
4.2.5	<i>Ermittlung der Fließkurve des Extraktes</i>	35
4.2.6	<i>Ermittlung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation</i>	36
4.2.6.1	<i>Versuchsanlage</i>	36
4.2.6.2	<i>Durchführung des Versuches</i>	37
4.2.6.3	<i>Berechnung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens</i>	38
4.2.7	<i>Partikelgrößenbestimmung mit Hilfe eines Bildanalyse-Gerätes</i>	39
4.3	Analytik	40
4.4	Fehlerbetrachtung	41
5	Fluiddynamisches Verhalten von Extrakten und Filtraten im Extraktreinigungsprozess	43
5.1	Extraktviskosität	43
5.1.1	<i>Einfluss der Kampagnedauer auf die Extraktviskosität</i>	43
5.1.2	<i>Einfluss von Standort und Jahrgang auf die Extraktviskosität</i>	44
5.1.3	<i>Einfluss von Temperatur und Trockensubstanz auf die Extraktviskosität</i>	46
5.1.4	<i>Vergleich der dynamischen Viskosität des Extraktes und der reinen Saccharoselösung</i>	48
5.1.5	<i>Einfluss von Pectin und Dextran auf die Extraktviskosität</i>	49
5.1.5.1	<i>Einfluss von Pectin auf die Extraktviskosität</i>	50
5.1.5.2	<i>Einfluss von Dextran auf die Extraktviskosität</i>	52
5.1.6	<i>Grenzviskositätsbestimmung des Extraktes und reine Saccharoselösung mit Dextran- und Pectinzusatz</i>	53
5.2	Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzgehalten	55
5.2.1	<i>Vergleich der Viskosität der reinen Saccharoselösung und des Filtrates der 1. Carbonatation</i>	57
5.2.2	<i>Vergleich der Viskosität der reinen Saccharoselösung, des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation</i>	57
5.3	Fließverhalten des Rübenextraktes (Rheometermessungen)	59
5.3.1	<i>Ermittlung der Existenz von TAYLOR-Wirbeln</i>	64
5.3.2	<i>Ermittlung der Fließaktivierungsenergie</i>	65
5.4	Einfluss von Pectin auf das nicht-Newtonsche Fließverhalten	66
6	Rheologische Erfassung des Verlaufes der Vorkalkung	69
6.1	Einfluss der Temperatur auf die Fällung der Nichtsaccharosestoffe während der Vorkalkung	73
6.1.1	<i>Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Viskositätsverlauf der progressiven Vorkalkung</i>	73
6.1.2	<i>Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Viskositätsverlauf bei einmaligem Kalkmilchzusatz</i>	75
6.1.3	<i>Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Reaktionszeit</i>	77
6.2	pH-Wert-Führung in der Vorkalkung	79

6.3	Rheologische Detektion des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt der Vorkalkung	80
6.4	Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den optimalen Flockungspunkt ...	83
6.5	Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualitätsmerkmale des Extraktes.....	86
6.5.1	<i>Labormaßstab.....</i>	<i>86</i>
6.5.2	<i>Großtechnischen Maßstab.....</i>	<i>88</i>
6.5.3	<i>Farbe des Filtrates der 1. bzw. 2. Carbonatation und des Dicksaftes.....</i>	<i>90</i>
6.5.4	<i>Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes.....</i>	<i>91</i>
6.5.5	<i>Extraktreinigungseffekt.....</i>	<i>92</i>
6.5.6	<i>Weitere Beobachtungen bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung.....</i>	<i>92</i>
7	Rheologische Detektion des Verlaufes der Hauptkalkung.....	93
8	Rheologische Detektion des Verlaufes der 1. Carbonatation.....	94
8.1	Ermittlung des optimalen pH- Wert-Endpunktes der 1. Carbonatation.....	96
8.2	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. und 2. Carbonatation.....	97
8.3	Einfluss eines Dextranszusatzes zum Extrakt und zu der Modelllösung auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation... 	99
8.3.1	<i>Einfluss des Dextranszusatzes zum Extrakt und zur Modelllösung auf den Filtrationskoeffizienten.....</i>	<i>99</i>
8.3.2	<i>Einfluss des Dextranszusatzes zum Extrakt und zur Modelllösung auf die Sedimentationsgeschwindigkeit.....</i>	<i>101</i>
8.3.3	<i>Einfluss des Dextranszusatzes auf die Partikelgrößenverteilung.....</i>	<i>103</i>
8.3.4	<i>Einfluss des Dextranszusatzes zum Extrakt und zur Modelllösung auf den Widerstand des Filterkuchens</i>	<i>106</i>
8.3.5	<i>Einfluss des Dextranszusatzes auf den Viskositätsverlauf der Vorkalkung.....</i>	<i>108</i>
8.3.6	<i>Einfluss des Dextranszusatzes im Extrakt auf die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation.....</i>	<i>109</i>
8.4	Rheologische Ermittlung der Dextranaseaktivität zum Abbau von Dextran im Extrakt	111
9	Schlussfolgerungen für weitere Untersuchungen.....	114
10	Zusammenfassung.....	116
11	Literaturverzeichnis.....	118
12	Anhang	129

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Aufbau einer Pectinkette.....	7
Abb. 2: Dextranmoleküle von <i>Leuconostoc mesanteroides</i> (van der Poel et al. 2000).....	8
Abb. 3: Orientierende Modellvorstellung vom Fällungsverlauf während der Vorkalkung (Reinefeld und Miehe 1988).....	16
Abb. 4: Abhängigkeit der Aminosäure vom pH-Wert	17
Abb. 5: Abhängigkeit des Zeta-Potentials der Kolloide im Rübenextrakt vom pH-Wert (Toth et al. 1998).....	17
Abb. 6: Pectingehalt in Filtraten vorgekalkter Extrakte in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit (Kraus et al. 1997, Ajdari Rad 1998, Kraus et al. 1999 und Madsen 2000).....	20
Abb. 7: Schematische Darstellung von Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation	25
Abb. 8: Diskontinuierliche Extraktreinigungsanlage mit dem Rheometersystem im Labormaßstab.....	32
Abb. 9: Versuchsanlage zur Erfassung der dynamischen Viskosität während der Extraktreinigung	34
Abb. 10: Versuchsanlage zur Bestimmung der kinematischen Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation	35
Abb. 11: Laborfilteranlage zur Ermittlung des Widerstandes des Filterkuchens	36
Abb. 12: Filterdiagramm einer Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation	39
Abb. 13: Die Extraktviskosität im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“.....	44
Abb. 14: Pectin- und Gesamt-N-Gehalt im Extrakt während der Kampagne 1999 im „Werk A“	44
Abb. 15: Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation unterschiedlicher Werke ($\vartheta = 20\text{ °C}$; $w_{TS} = 17\%$).....	45
Abb. 16: Pectingehalt und Gesamtstickstoffgehalt des Extraktes in unterschiedlichen Werken (Kampagne 2000)	46
Abb. 17: Vergleich der Extraktviskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzgehalten mit der Viskosität des reinen Wassers	47
Abb. 18: Einfluss der Temperatur und des Trockensubstanzgehaltes auf die Extraktviskosität.....	48
Abb. 19: Vergleich zwischen der Viskosität des Extraktes und der reinen Saccharoselösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 15 - 18 % bei 20 °C.....	49
Abb. 20: Viskosität des Rübenextraktes bei unterschiedlichen Temperaturen und nach der Pectinzugabe von 1 - 3 g/l (in 1 g/l-Schritten)	50
Abb. 21: Einfluss der Pectinzugabe auf die Extraktviskosität in einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C	51

Abb. 22: Viskositätswerte des Rübenextraktes mit unterschiedlichen Temperaturen und Dextranzugabe von 1 - 3 g/l (in 1 g/l-Schritten)	52
Abb. 23: Einfluss der Dextranzugabe auf die Extraktviskosität im Temperaturbereich von 20 - 80 °C.....	53
Abb. 24: Diagramm zur Ermittlung der Grenzviskosität.....	54
Abb. 25: Vergleich der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation in Abhängigkeit von Temperatur und Trockensubstanzgehalt	55
Abb. 26: Einfluss der Temperatur und des Trockensubstanzgehaltes auf die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation	56
Abb. 27: Vergleich der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation und der reinen Saccharoselösung in einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % bei 80 °C.....	57
Abb. 28: Viskosität des Extraktes, des Filtrates der 1. Carbonation und der reinen Saccharoselösung in einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % bei 80 °C.....	58
Abb. 29: Fließkurve des Rübenextraktes in einem Temperaturbereich von 10 - 60 °C.....	59
Abb. 30: Viskositätskurve des Rübenextraktes in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C.....	60
Abb. 31: Viskositätskurve des filtrierten Rübenextraktes ($w_{TS} = 16,00\%$) in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C.....	63
Abb. 32: Exponentielle Darstellung der dynamischen Viskosität als Funktion der Temperatur (NEWTON-Regression)	65
Abb. 33: Exponentielle Darstellung der scheinbaren Viskosität als Funktion der Temperatur (OSTWALD-Regression)	65
Abb. 34: Viskositätskurve des Extraktes mit einem Pectinzusatz von 1 - 3 g/l in 1 g/l-Schritten bei einer Temperatur von 20 °C	66
Abb. 35: Exponentielle Darstellung der dynamischen Viskosität als Funktion der Temperatur (NEWTON-Regression)	68
Abb. 36: Exponentielle Darstellung der scheinbaren Viskosität als Funktion der Temperatur (OSTWALD-Regression)	68
Abb. 37: Analyse des Prozessviskositätsverlaufes der Vorkalkung	69
Abb. 38: Trübung des Überstandes eines Extraktes aus einer technischen Anlage während der Vorkalkung im Labormaßstab.....	71
Abb. 39: Ermittlung des Proteingehaltes im Überstand des gekalkten Extrakts während der Vorkalkung nach der Folin-Bestimmungsmethode	72
Abb. 40: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Verlauf der progressiven Vorkalkung	74

Abb. 41: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Viskosität des Extraktes und des vorgekalkten Extraktes.....	74
Abb. 42: Verhältnis der Viskosität des Extraktes und des vorgekalkten Extraktes im Temperaturbereich von 20 - 80 °C ($r = 0,9999$)	75
Abb. 43: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Verlauf der einstufigen Vorkalkung	76
Abb. 44: Rheologische Bestimmung der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei progressiver und einstufiger Vorkalkung im Vergleich mit den Angaben anderen Autoren.....	77
Abb. 45: Konzept zur optimalen pH-Wert-Führung der Vorkalkung	80
Abb. 46: Die Geschwindigkeit der Viskositätsänderungen während der Vorkalkung	81
Abb. 47: Untersuchungsergebnisse des optimalen Flockungspunktes im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“.....	82
Abb. 48: Vergleich der rheologischen und photometrischen Bestimmungsmethode des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung	83
Abb. 49: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des optimalen Flockungspunktes bei einem Extrakt (photometrisches Messverfahren).....	84
Abb. 50: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des optimalen Flockungspunktes bei einem Extrakt (rheologisches Messverfahren).....	85
Abb. 51: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Farbe des Filtrates der 2. Carbonatation	87
Abb. 52: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Extraktreinigungseffekt ($r = 0,9590$)	88
Abb. 53: Wärmeschaltung bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung im „Werk B“ in der Kampagne 2000.....	90
Abb. 54: Wärmeschaltung bei der heißen Fahrweise der Vorkalkung im „Werk B“ in der Kampagne 2000.....	90
Abb. 55: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Farbe des Dicksaftes ($r = 0,9328$)	91
Abb. 56: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes ($r = 0,9100$)	91
Abb. 57: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Extraktreinigungseffekt ($r = 0,9260$)	92
Abb. 58: Analyse des Prozessviskositätsverlaufes der Vor- und der Hauptkalkung	93
Abb. 59: Analyse des Prozessviskositätsverlaufes der 1. Carbonatation.....	94
Abb. 60: Viskositäts- und pH-Wert-Änderung im Verlauf der 1. Carbonatation.....	96
Abb. 61: Mikrostruktur der gekauften CaCO_3 -Kristalle bei 4000facher Vergrößerung	97
Abb. 62: Mikrostruktur der Aggregatteilchen der 1. Carbonatation bei 4000facher Vergrößerung.....	97
Abb. 63: Mikrostruktur der Aggregatteilchen der 2. Carbonatation bei 4000facher Vergrößerung.....	98

Abb. 64: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den Filtrationskoeffizienten der Calciumcarbonatsuspension.....	100
Abb. 65: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die Sedimentationsgeschwindigkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation	101
Abb. 66: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die Trübung des Überstandes nach 25minütigem Sedimentieren der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation.....	102
Abb. 67: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die Trübung des Überstandes nach 25 minütigem Sedimentieren der Calciumcarbonatsuspension	103
Abb. 68: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die Partikelgrößenverteilung in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation.....	105
Abb. 69: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den mittleren Partikeldurchmesser in der Calciumcarbonatsuspension ($r = 0,9101$).....	106
Abb. 70: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den Widerstand des Filterkuchens in der Calciumcarbonatsuspension	107
Abb. 71: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den Widerstand des Filterkuchens	108
Abb. 72: Einfluss der Dextrankonzentration auf den Viskositätsverlauf der Modelllösung während der Vorkalkung bei 55 °C	109
Abb. 73: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die dynamischen Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation.....	110
Abb. 74: Verlauf der Prozessviskosität der Dextran-Abbaureaktion (Dextranasezusatz $5 \cdot 10^{-6}$ g/g)	112
Abb. 75: Reaktionsdauer des Dextranabbaus beim Einsatz unterschiedlicher Dextranasepräparate und der Enzymmenge	112
Abb. 76: Viskositätskurve des unfiltrierten Rübenextraktes ($w_{TS} = 16,00\%$) in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C.....	138
Abb. 77: Logarithmische Darstellung der ermittelten Extraktviskosität (filtriert und unfiltriert) mit Hilfe eines Hochleistungsrheometers (UDS 200, Luftlagerreometer) als Funktion der Temperatur.....	139
Abb. 78: Farbe des Filtrates der 1. bzw. 2. Carbonatation und des Dicksaftes während des ersten Untersuchungszeitraumes im "Werk B" in der Kampagne 2000	140
Abb. 79: Farbe des Filtrates der 1. bzw. 2. Carbonatation und des Dicksaftes während des zweiten Untersuchungszeitraumes im „Werk B“ in der Kampagne 2000	141

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Nichtsaccharosestoffe im Extrakt und deren Eigenschaften in einer wässrigen Lösung (Buczys 1998).....	4
Tab. 2: Läv- und der Dextrangehalt des Extraktes und des gereinigten Extraktes aus normalen und frostgeschädigten Zuckerrüben (Schneider et al. 1971-a).....	8
Tab. 3: Wichtige Daten der Lagerungsversuche.....	29
Tab. 4: Extraktzusammensetzung nach Vetter et al. (2000)	30
Tab. 5: Bedeutende Nichtsaccharosestoffe des Extraktes.....	31
Tab. 6: Ansatz zur Herstellung der Modelllösung	31
Tab. 7: Prozessbedingungen der Extraktreinigungsversuche	33
Tab. 8: Ermittlung der Filtergeraden.....	38
Tab. 9: Übersicht über die eingesetzte Analytik	40
Tab. 10: Ermittelte Zeitabweichungen bei der Extraktreinigung.....	41
Tab. 11: Konstanten zur Berechnung der Extraktviskosität in einem Temperaturbereich von 10 - 80 °C ($r = 0,9995$)	48
Tab. 12: Viskosität des Extraktes und der reinen Saccharoselösung	49
Tab. 13: Einflusses der Pectinzugabe auf die Viskosität des Extraktes ($20 \leq \vartheta \leq 80$ °C).....	51
Tab. 14: Einflusses der Dextranzugabe auf die Viskosität des Extraktes ($20 \leq \vartheta \leq 80$ °C)	53
Tab. 15: Messprotokoll zur Grenzviskositätsbestimmung nach dem Staudinger-Index	54
Tab. 16: Ermittelter Staudinger-Index.....	54
Tab. 17: Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation ($20 \leq \vartheta \leq 80$ °C).....	56
Tab. 18: Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation und der reinen Saccharoselösung	57
Tab. 19: Viskosität des Extraktes, des Filtrates der 1. Carbonation und der reinen Saccharoselösung.....	58
Tab. 20: NEWTON- und OSTWALD-Parameter vom Extrakt (2001)	61
Tab. 21: OSTWALD-Parameter und Parameter der 2. Polynominal-Regression vom filtrierten Extrakt im Jahr 2002 ($w_{TS} = 16,00$ %; $q = 86,00$ %)	62
Tab. 22: OSTWALD-Parameter und Parameter der 2. Polynominal-Regression vom unfiltrierten Extrakt im Jahr 2002 ($w_{TS} = 16,00$ %; $q = 86,00$ %)	62
Tab. 23: Fließaktivierungsenergie und Viskosität nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz.....	65
Tab. 24: Einfluss der Pectinkonzentration auf die nicht-Newtonsche Eigenschaften des Rübenextraktes.....	67
Tab. 25: NEWTON- und OSTWALD-Parameter vom Extrakt mit Zusatz typisches Rübenpectins	67
Tab. 26: Fließaktivierungsenergie und Viskosität nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz.....	68

Tab. 27: Verhältnis der Viskosität vom Extrakt und vorgekalkten Extrakt	74
Tab. 28: Ergebnisse der rheologischen Ermittlung der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei progressiver und einstufiger Vorkalkung im Vergleich mit den Angaben anderen Autoren	77
Tab. 29: Temperatur-Verweilzeit-Korrelation als Produkt von ϑ_{VK} t_{VK}	78
Tab. 30: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den pH-Wert des optimalen Flockungspunktes	84
Tab. 31: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den pH-Wert des optimalen Flockungspunktes	85
Tab. 32: Eingestellte Vorkalkungstemperaturen in den Kampagnen 1999 und 2000 im „Werk B“	89
Tab. 33: Einfluss der Dextrankonzentration auf den FK-Wert der Calciumcarbonatsuspension	100
Tab. 34: Einfluss der Dextrankonzentration auf die Trübung des Überstandes	103
Tab. 35: Einfluss der Dextrankonzentration auf den Widerstand des Filterkuchens	108
Tab. 36: Parameter der verwendeten Dextranase	111
Tab. 37: Analytische Ergebnisse der hergestellten Modelllösungen	129
Tab. 38: Technische Daten des Online-Rheometers PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1	130
Tab. 39: Technische Daten des UDS 200 Messgerätes	130
Tab. 40: Zusammensetzung der verwendeten Extrakte in der Kampagne 2000	131
Tab. 41: Zusammensetzung der verwendeten Filtrate der 1. Carbonatation in der Kampagne 2000	132
Tab. 42: Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation unterschiedlicher Werke in der Kampagne 2000 ($\vartheta = 20\text{ °C}$; $w_{TS} = 17\text{ %}$)	133
Tab. 43: Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation von „Werk A“ in den Kampagnen 1999 - 2001 ($\vartheta = 20\text{ °C}$; $w_{TS} = 17\text{ %}$)	134
Tab. 44: Zusammensetzung der Extrakte zur Ermittlung der dynamischen Viskosität	135
Tab. 45: Mittelwert der Extraktviskositäten (Dreifachbestimmung) bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzgehalten	136
Tab. 46: Ermittelte Viskosität des Extraktes (Dreifachbestimmung) mit 1, 2 und 3 g/l Pectinzugabe	137
Tab. 47: Ermittelte Viskosität des Extraktes (Dreifachbestimmung) mit 1, 2 und 3 g/l Dextranzugabe ...	137
Tab. 48: Zusammensetzung des Filtrates der 1. Carbonatation zur Ermittlung der dynamischen Viskosität	142
Tab. 49: Mittelwert der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation (Dreifachbestimmung) bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzen	143
Tab. 50: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes bei Verarbeitung der Proben aus Miete und Kühlraum	144
Tab. 51: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes	145

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

Formelzeichen	Parameter	Einheit
A	Fläche	m ²
A _I	Koeffizient in der FRENKEL-EYRING-Gleichung	Pa·s
a _I	Flächenbelastung (Filterdiagramm)	m ³ /m ²
a _{II}	Koeffizient im Polynominal-Ansatz	Pa
a ₁ , a ₂ , a ₃ , a ₄	Konstante	mPa·s
a ₅	Konstante	s/cm ²
a ₆	Konstante	-
a ₇	Konstante	m/kg
B	Exponent in der FRENKEL-EYRING-Gleichung	K
b _I	Abszissenabschnitt	m ³ /m ²
b _{II}	Koeffizient im Polynominal-Ansatz	Pa·s
b ₁ , b ₃ , b ₄	Konstante	mPa·s/K
b ₂	Konstante	mPa·s/g
b ₅	Konstante	s/cm ²
b ₆	Konstante	l/g
b ₇	Konstante	m·l/kg·g
c	Konzentration	mg/l, meq/l
c _I	Ordinatenabschnitt	s/m
c _{II}	Koeffizient im Polynominal-Ansatz	Pa·s ²
c ₁ , c ₂ , c ₃ , c ₄	Konstante	mPa·s
c ₅	Konstante	l/g
d	Durchmesser	m
dV/dt	Durchsatz	m ³ /s·m ²
E	Extinktion	-
E _A	Fliessaktivierungsenergie	kJ/kmol
F _{DüS2}	Farbe des gereinigten Extraktes	IE
FK-Wert	Filtrationskoeffizienten der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation nach <i>Brieghel-Müller (1940)</i>	s/cm ²
K	Konsistenzfaktor (OSTWALD-Parameter)	kg/ms ²⁻ⁿ
K _I	Gerätekonstante (Ubbelode-Viskosimeter 0,00318; Fenske-Viskosimeter 0,004)	-
k _I	Korrektur der Kapillar-Viskosimeter (nach der Tabelle des Herstellers)	s
M	Molekulargewicht	g/mol
m	Drehzahl	min, s
m _{pectin}	Pectingehalt	g/l
m _{Dextran}	Dextrangehalt	g/l
m _{Fehler}	mittlerer Fehler	-
n	Fließindex (OSTWALD-Parameter)	-
Δp _F	Filterdifferenzdruck	Pa
R _a	Radius des Außenzylinders Z1 DIN	m
R _{Gas}	allgemeine Gaskonstante	kJ/kmol·K
Re	REYNOLDS-Zahl	-
R _i	Radius des Innenzylinders	m
r	Korrelationskoeffizient	-
s	Standardabweichung	Pa
t	Zeit	min, s
t _{VK}	mittlere Vorkalkungsdauer	min
t _{prog.}	Dauer der progressiven Vorkalkung	min

Formelzeichen	Parameter	Einheit
$t_{\text{Eins.}}$	Dauer der einstufigen Vorkalkung	min
$\Delta t_i / \Delta V_i$	Zeitintervall je Filtratintervall	s/m
T	absolute Temperatur	K
$t_i - t_{i-1}$	Zeitintervall	s
ΔT	Temperaturdifferenz	K
v	Geschwindigkeit	m/s
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /h
V_F	Filtratanfall je m ² Filterfläche	m ³ /m ²
$\frac{\sum V_i}{3}$	mittlerer Filtratanfall	m ³ /m ²
\bar{V}_i / A	Filtratanfall pro Fläche	m ³ /m ²
$V_i - V_{i-1}$	Filtratintervall (Filtratanfall pro Zeitintervall)	m ³ /m ²
$V_{i-1} \frac{V_i - V_{i-1}}{2}$	Mittelpunkt des Intervalles	m ³ /m ²
w	Gehalt, Masseanteil	%, g/kg, g/100 g, mg/100 g, mg/g, °Z
$W_{\text{T S Filtrat}}$	Trockensubstanzmenge des Filtrates (je m ³ Filtrat)	kg/m ³
y_F	abgeschiedene Trockensubstanzmenge (je m ³ Filtrat)	kg/m ³
α	Widerstand des Filterkuchens	m/kg
β	spezifischer Widerstand des Filtermittels	1/m
δ	Radienverhältniss für Z1 DIN (1,033)	m/m
ϑ	Temperatur	°C
ϑ_{VK}	Vorkalkungstemperatur	°C
ϑ_{Prog}	Temperatur der progressiven Vorkalkung	°C
$\vartheta_{\text{Eins.}}$	Temperatur der einstufigen Vorkalkung	°C
$\tan \gamma$	Anstieg der Filtergeraden im Filterdiagramm	s/m ²
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s ⁻¹
$\dot{\gamma}_{\text{Faktor}}$	Scherfaktor	min/s
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_{Ex}	Extraktdichte (1060 kg/m ³)	kg/m ³
μ_{Ex}	Extraktreinigungseffekt	%
η	dynamische Viskosität	Pa·s
η_{Ex}	dynamische Viskosität des Extraktes	mPa·s
η_{Filtrat}	dynamische Viskosität des Filtrates	Pa·s
$\eta_{\text{DüS1}}$	dynamische Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation	mPa·s
$\eta_{\text{DüS2}}$	dynamische Viskosität des Filtrates der 2. Carbonatation	mPa·s
η_{KaS1}	dynamische Viskosität des vorgekalkten Extraktes	mPa·s
$\eta_{\text{reine Sacch.}}$	dynamische Viskosität der reinen Saccharoselösung	mPa·s
η_s	scheinbare Viskosität (effektive Viskosität)	Pa·s
Ω	Winkelgeschwindigkeit	rad·s ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	m/s ² , mm/s ²
τ	Schubspannung	Pa

Indizes

DüS1	Filtrat der 1. Carbonatation, Dünnsaft1
DüS2	Filtrat der 2. Carbonatation, Dünnsaft2, gereinigter Extrakt
Eins	einstufige Vorkalkung
F	Farbe
K	Koeffizient
n	Laufindex
Prog	progressive Vorkalkung
TS	Trockensubstanz
μ	Reinigungseffekt
420/530/560	Wellenlänge $\lambda = 420/530/560$ nm
Δ	Differenz

Abkürzungen

Alk	Alkalität
a. R.	auf Rüben (bezogen auf Rüben)
DüS1	Filtrat der 1. Carbonatation oder Dünnsaft1
DüS2	Filtrat der 2. Carbonatation, Dünnsaft2 oder gereinigter Extrakt
el.	Elektrisch (DIN 19227, Teil 1, 1993)
Eins	einstufige Vorkalkung
Ex	Extrakt
FI	Durchflussanzeige (DIN 19227, Teil 1, 1993)
FW	Frischwasser
HK	Hauptkalkung
IE	ICUMSA -Einheit
k. A.	keine Angabe
Krit	Kritisch
Kas1	vorgekalkter Extrakt
N	Stickstoffverbindungen
Prog	progressive Vorkalkung
q	Reinheit
QI	Anzeige einer Qualitätsgröße (DIN 19227, Teil 1, 1993)
R	Rübe
Rel	Relativ
Sn	Schnitzel
Spez	Spezifisch
TI	Temperaturanzeige (DIN 19227, Teil 1, 1993)
TIC	Temperaturanzeige mit Steuerung (DIN 19227, Teil 1, 1993)
TS	Trockensubstanz
Z	Saccharose

1 Einführung

Die Extraktreinigung ist ein wichtiger Prozessschritt bei der Zuckergewinnung, dessen Einfluss auf die Kristallgewinnung, Zuckerqualität, Melassebildung und den Melassezuckergehalt beträchtlich ist. Bei allen bekannten Technologieführungen verbleiben im Extrakt relativ große Mengen Nichtsaccharosestoffe, die einen umständlichen und kostspieligen Reinigungsprozess erforderlich machen. Hierbei hat die Extraktreinigung die Aufgabe, die vorliegenden molar und kolloiddispers gelösten Nichtzuckerstoffe weitgehend zu entfernen und damit das Verhältnis von Saccharose zu Gesamttrockensubstanz im gereinigten Extrakt so hoch wie möglich anzureichern. Das geschieht mit Hilfe der sogenannten Kalk-Kohlensäure-Extraktreinigung in Form einer Vor- und Hauptkalkung sowie der 1. und 2. Carbonatation und der Abtrennung des Niederschlages durch Filtration. Das Ergebnis ist eine höhere Qualität des gereinigten Extraktes, geringerer Energie-, Kalk- und Hilfsstoffverbrauch und als Folge eine verminderte Umweltbelastung bei der Zuckerfabrikation. Entscheidend ist die optimale Durchführung des Extraktreinigungsprozesses unter gesicherten optimierten Produktionsbedingungen. Seit einigen Jahren findet eine wechselseitige Beeinflussung der Entwicklung von Prozesstechnik insbesondere im Bereich der Betriebskontrolle und Prozesssteuerung statt. Moderne rheologische Untersuchungsmethoden zur Feststellung des Status quo bei Einsatz und Verarbeitung der Lebensmittel durch mechanische, thermische, biotechnologische und chemische Verfahren sind Alltag in der Technologieführung. Deshalb ist die Rheometrie zur Erfassung der Änderungen von rheologischen Eigenschaften am Beispiel der Prozesskontrolle ein wichtiges Teilgebiet der Rheologie.

Die rheologische Erfassung und Beschreibungen des Extraktreinigungsprozesses in der Zuckerfabrikation ist ein neues wissenschaftliches Untersuchungsfeld, um ein besseres Verständnis der ablaufenden Reaktionen bei den Extraktreinigungsprozessschritten zu ermöglichen. Rheologische Messverfahren sind mit einmalig detektierender Wirkung in der Lage, Aufgaben der Prozesskontrolle, der Qualitätskontrolle und der Strukturerkennung zu lösen. Mit z. B. dem Schwingungsrheometer Rheoswing RSD 1-1 der Firma Paar-Physica ist die kontinuierliche Erfassung struktureller Änderungen der Prozessviskosität inline-online möglich. Die Erfassung rheologischer Parameter inline-online sichert die Vorgabe optimaler Prozessparameter des für den Zuckerfabrikationsprozess wichtigen Teilschrittes „Extraktreinigung“, und die Durchführung grundlagenwissenschaftlicher und technologisch orientierter Betrachtungen.

2 Aufgabenstellung

Ziel der komplexen Untersuchungen des Produktionsabschnittes Extraktreinigung ist die Durchführung einer aktuellen Prozessanalyse aus zuckertechnologischer, verfahrenstechnischer, materialwissenschaftlicher und ökologischer Sicht (Energie- und Kalkverbrauch). Aus dieser Analyse sollen Schlussfolgerungen für eine Optimierung des Verfahrensablaufes gezogen werden.

In der Literatur findet man nur wenige Angaben über das fluiddynamisches Verhalten des im Vorderbetrieb bei der Extraktgewinnung anfallenden Extraktes (Rohsaftes) und den bei der Extraktreinigung vorliegenden Medien. Eine große Anzahl der veröffentlichten Publikationen beschäftigt sich mit der Frage des Viskositätsverhaltens von verschiedenen hochkonzentrierten Lösungen bei der Zuckergewinnung bzw. Medien im Zuckerhaus.

Im Bereich der Zuckertechnologie wurde bisher rheologischen Messverfahren zur Erfassung von Strukturänderungen bei der Extraktreinigung wegen der Probleme bei der Anwendung der vorhandenen Messtechnik keine große Bedeutung beigemessen. Neuentwickelte rheologischen Messsysteme wie z. B. der Rheoswing RSD 1-1 bieten sich als inline-online Messverfahren zur Überwachung an, um geeignete Aussagen zur Feststellung der Viskositätsänderungen als Folge der Strukturänderungen bei der Durchführung unterschiedlicher Prozessschritte zu ermöglichen. Als Führungsgröße für die Teilschritte der Extraktreinigung werden z. B. pH-Wert und Alkalität verwendet. Diese Prozessführungsgrößen müssen wegen der sich im Kampagneverlauf ständig ändernden Extraktqualität stetig überprüft und korrigiert werden. Die Problematik der Genauigkeit der notwendigen Untersuchungen zur Feststellung der Prozessführungsgrößen im Extraktreinigungsprozess wie z. B. die Bestimmung des optimalen pH-Wert-Endpunktes der Vorkalkung und der 1. Carbonatation, sind für die optimale Durchführung der Extraktreinigung von entscheidender Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ergänzend zu den konventionellen Messgrößen rheologische Untersuchungen zur Erfassung der chemischen und physikalischen Vorgänge im Extraktreinigungsprozess sowie die unterschiedlichen Einflüsse der Prozessfaktoren auf die rheologischen Eigenschaften des vorgekalkten Extraktes durchgeführt. Dabei sollen die Einflüsse der Alkalisierung des Extraktes auf das rheologische Verhalten des Extraktes während der Vorkalkung, der Hauptkalkung sowie der 1. Carbonatation durch Verarbeitung des Extraktes unter großtechnischen Bedingungen festgestellt werden. Daraus soll eine detaillierte Aussage über die Änderung der Struktur des Extraktes während der Abschnitte der

Extraktreinigung für die Wahl der optimalen Prozessführung der Extraktreinigungsschritte inline-online abgeleitet werden.

Hierzu wurden Extrakte aus dem Technikum des Zuckerinstituts Berlin und aus großtechnischen Anlagen (Südzucker AG) nach folgenden Gesichtspunkten untersucht:

- Ermittlung des fluiddynamischen Verhalten von Extrakten (Rohsäfte) und Filtraten der 1. Carbonatation in Abhängigkeit von Trockensubstanzgehalt, Temperatur, Standort, Kampagnedauer und Jahrgang
- Ermittlung des Einflusses der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes wie Pectin und Dextran auf das Viskositätsverhalten des Extraktes in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt und von der Temperatur
- Ermittlung des Staudinger-Index von Extrakten und reinen Saccharoselösungen mit dem Pectin- bzw. Dextransatz
- Rheologische Erfassung ablaufender Vorgänge der Vorkalkung in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit und pH-Wert am Beispiel der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei der progressiven bzw. einstufigen Vorkalkung, des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt der Vorkalkung und des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt.
- Ermittlung des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes im Labor- und großtechnischen Maßstab
- Rheologische Beschreibung des Verlaufes der Hauptkalkung und der 1. Carbonatation sowie des optimalen pH-Wert-Endpunktes der 1. Carbonatation.
- Weiter sollen elektronenmikroskopische Aufnahmen der Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. und 2. Carbonatation und des gekauften Calciumcarbonates erfolgen.
- Zuletzt soll eine Modelllösung (extraktähnlich) hergestellt werden und der Einfluss von Dextran auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation und von Dextranase zum Abbau von Dextran in Abhängigkeit von der Dosage ermittelt werden.

3 Literaturübersicht

3.1 Extraktzusammensetzung

Extrakt enthält neben Saccharose eine große Anzahl von festen, sowie kolloidal und ionogen gelösten Nichtsaccharosestoffen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Sie werden entweder im Rahmen der Extraktgewinnung aus den Zuckerrüben herausgelöst oder während der Extraktgewinnung durch chemische, mikrobiologische und enzymatische Vorgänge aus den Rübeninhaltsstoffen gebildet. *Silin (1958)* bestätigt, dass ein großer Anteil der Nichtsaccharosestoffe während der Extraktgewinnung schneller als Saccharose extrahiert wird. Sie können unter gewisse Bedingungen unerwünschte Reaktionen eingehen. Die vorhandene Nichtsaccharosestoffe im Extrakt haben unterschiedliche Einwirkung auf die Qualitätsmerkmale der Zwischenprodukte und des gereinigten Extraktes. Tabelle 1 zeigt nach *Buczys (1998)* die wichtige Eigenschaften der Nichtsaccharosestoffe des Extraktes bei der Extraktreinigung.

Tab. 1: Nichtsaccharosestoffe im Extrakt und deren Eigenschaften in einer wässrigen Lösung
(*Buczys 1998*)

Inhaltsstoffe	Beispiel	Eigenschaften
Zellwandbestandteile	Pectin, Lignin, Zellulose	löslich oder kolloidal gelöst, Belagbildung beim Verdampfen, Erhöhung der Viskosität
Protein	Betain, Enzyme	löslich oder kolloidal gelöst, Belagbildung beim Erhitzen und Verdampfen
Alkali-Ionen	Na^+ , K^+	erhöhen die Saccharoselöslichkeit bei der Kristallisation
Erdalkali-Ionen	Mg^{++} , Ca^{++}	Belagbildung beim Verdampfen
organische Säuren	Lactat, Citrat, Oxalat	Belagbildung, pH-Wert (20 °C) \approx 6, fördern Saccharosehydrolyse beim Erhitzen
anorganische Säuren	Sulfat, Phosphat	Belagbildung, pH-Wert (20 °C) \approx 6, fördern Saccharosehydrolyse beim Erhitzen
reduzierende Zucker	D-Glucose, D-Fructose	Werden beim Erhitzen zu Farbstoffen und Säuren umgesetzt
Amide	Glutamin, Asparagin	Werden beim Erhitzen zu Ammoniak und Säuren umgesetzt

Der Saccharosegehalt des Extraktes hängt vom Saccharoseanteil der Zuckerrüben sowie der Extraktionsführung ab und liegt zwischen 12 % und 18 % a. R. (*Teschner 1984, Tscheuschner 1996, Buczys 1998* und *Vetter 2000*). Die Reinheit des Extraktes liegt bei normalem Extrakt zwischen 85 % und 91 % und weist einen pH-Wert zwischen 5,8 und 6,3 auf (*Teschner 1984* und *Vetter 2000*).

Der Rübenextrakt ist ein disperses System, in dem heterogen Partikel suspendiert sind. Die kontinuierliche Phase besteht aus Saccharoselösung und die disperse Phase besteht aus partikelstrukturen hochmolekularen Komponenten, vor allem Eiweißkörper, Nukleoproteide,

Hemicellulose, Polysaccharide, Farbstoffe und Pectin. Die hochmolekularen Bestandteile des Extraktes üben einen großen Einfluss auf das Fließverhalten des Extraktes aus. Die Viskosität der Rübenextrakte wird von der Menge und Art der hochmolekularen Nichtsaccharosestoffe beeinflusst (*Drago und Delavier 1967*). Diese Kolloide sind auch verantwortlich für weitere Strukturbildung und Strukturänderungen bei der Extraktreinigung, die messbare Änderungen für eine neuartige rheologische Erfassung der Extraktreinigung ermöglichen. Im Rübenextrakt kommen u. a. kolloidal Protein und Pectin und bei frostgeschädigten Rüben gelöst Polysaccharide wie Dextran und Lävulin in größeren Mengen vor.

3.1.1 Stickstoffhaltige organische Stoffe

Die Stickstoffverbindungen der Zuckerrüben liegt in der Größenordnung von 1,0-1,2 % (*Wöhlert 1984* und *van der Poel et al. 2000*). Die stickstoffhaltige organische Stoffe sind z. B. Eiweißstoffe, Aminosäure, Amide, Purin, Pyrimidin, Ammonium, organisch gebundene Nitrate und Nitrite. Mehr als die Hälfte der stickstoffhaltigen Komponenten in dem Zuckerrüben bestehen aus Eiweißstoffen (ca. 0,4 - 0,7 %, *Silin 1958*, *Wöhlert 1984* und *van der Poel et al. 2000*), davon stellt Betain mit 0,14 - 0,73 % (*Burba et al. 1984*, *Wöhlert 1984* und *van der Poel et al. 2000*) den größten Anteil der Eiweißstoffe dar, die spezifisch für die Zusammensetzung in Zuckerrüben sind.

3.1.1.1 Eiweißstoffe

Eiweißstoffe bestehen aus Aminosäuren, die durch unterschiedliche Bindungen wie z. B. kovalente Bindung, elektrostatische Bindung, Wasserstoffbrücke und Van der Waals-Bindung miteinander verknüpft sind. Proteine des Extraktes sind hydrophile hochmolekulare, komplizierte Verbindungen, die sich durch Wasserstoffbrücken mit Wasser hydratisieren lassen. Dieses Wasser wird als Hydrathülle bezeichnet und bewirkt eine Vergrößerung des Proteinvolumens um ein Mehrfaches. Die Makromoleküle des Proteins sind im Prinzip Polypeptidketten, von denen zwei Formen möglich sind: kugelförmige und lineare Proteinmoleküle. In den linearen Proteinmolekülen werden die Ketten in Form langer Bündel gebildet. Bei den kugelförmigen Proteinen bilden die Ketten Spiralen, die sich zu kugelförmigen Knäueln zusammenlagern. Die Proteine sind in der nativen Form im allgemeinen kugelförmig. Die Konformation des nativen Makromoleküls wird bei Denaturation mittels thermischer bzw. chemischer Einwirkungen zerstört. Dabei wird die Kette, die im kugelförmigen Kolloid mehrmals zusammengefaltet ist, abgerollt und bewirkt eine Ausbildung als lineare Form des Moleküles.

Die Eiweißstoffe der Zuckerrüben sind der wichtigste Bestandteil des Protoplasmas und der Zellwand, die auch im Zellsaft der Zuckerrüben vorkommen. Mehr als 25 % der

Gesamtproteine der Zuckerrüben werden je nach Extraktionstemperatur und -dauer im Rübenextrakt extrahiert (*McGinnis 1971*). Die Eiweißstoffe des Extraktes kann man entweder durch starke Säuerung bei einen pH-Wert von 3,5 (*Buchholz et al. 2000*), der im der Prozess der Zuckergewinnung wegen des großen Einflusses auf die Saccharoseabbaureaktion (Hydrolyse) nicht relevant ist oder über Alkalisierung (Kalkung) mittels Dehydratation und Flockung bei einem optimalem pH-Wert-Endpunkt der Vorkalkung zusammen mit der Pectinstoffe ausfällen.

3.1.1.2 Betain

Betain (Trimethylglycin) ist eine der Hauptkomponenten der wasserlöslichen Stickstoffverbindungen der Zuckerrübe, die besonders im jungen, intensiv wachsenden Gewebe der Zuckerrübe konzentriert ist. Die Biosynthese des Betains erfolgt vornehmlich in den Blättern (*Beiß 1994*), wo ein deutlich höherer Betaingehalt nachgewiesen wird (*Sommer 1957, 1960, 1961, 1962*). Der Betaingehalt nimmt unter Salz- und Trockenstreß zu (*Beiß 1994*). Zur Bestimmung des Betains wurden unterschiedliche Methoden (*Stanek 1904, Szabolcs und Pery 1959, Pery et al. 1970, Prey et al. 1974* und *Steinle und Fischer 1978*) vorgeschlagen. In ausgewachsenen Zuckerrüben liegt der Betaingehalt bei 0,14 - 0,73 % (*Burba et al. 1984* und *Wöhlert 1984*), d. h. 0,6 - 1,6 g/100 g TS (*Steinmetzer 1972*). Der Anteil des Betain-Stickstoffgehaltes am Gesamtstickstoffgehalt der Rübe beträgt 14 - 20 % und macht 25 - 32 % der löslichen Stickstofffraktion der Rübe (*Burba et al. 1984*) aus. Betain ist chemisch sehr stabil. Deshalb ist das konventionelle Extraktreinigungsverfahren nicht in der Lage, das Betain aus dem Extrakt zu entfernen (*Buchholz et al. 2000*). Betain bleibt unverändert im Dicksaft, und es findet eine Anreicherung in den Sirupen des Zuckerhauses bis zu 3 g/100 g TS, und in der Melasse bis zu 8 g/100 g TS statt (*Steinle und Fischer 1978*). Der Anteil am Gesamtstickstoffgehalt in der Melasse kann 33 - 42 % betragen (*Freed und Hibbert 1955*). *Puke et al. 1995* haben einen Anteil des Betains von 93 % am Gesamtstickstoff in der Melasse wiedergefunden. Deshalb bezeichnet man Betain als „Melassebildner“ bzw. „Schädliche Stickstoffverbindung“. Betain bewirkt eine Abnahme der Saccharoselöslichkeit im Wasser und hat einen deutlichen negativen Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit der Saccharose (*Mantovani 1963*).

3.1.2 Pectinstoffe

Der Pectingehalt der Rüben beträgt zwischen 1 bis 2% d. h. ca. 25 - 30 g/100 g TS der extrahierten Schnitzel (*van der Poel et al. 2000*). Der Pectingehalt des Rübenextraktes variiert nach Angaben unterschiedlicher Autoren (*Stark et al. 1951, Schneider und Hoffmann-Walbeck 1951, Schneider und Reinefeld 1968* und *Hoffmann 1979*) zwischen 0,1 - 0,8 g/100 g TS. Pectin ist der zweite neben dem Protein in größerer Menge vorkommende hochmolekulare Bestandteil des Extraktes, der große Bedeutung für das Auftreten eines

Flockungspunktes bei der Vorkalkung hat (Reinefeld et al. 1980). Baustein des eigentlichen Pectins ist die D-Galakturonsäure. Diese ist in Pectin α -1,4-glykosidisch zu einer Polygalakturonsäurekette verknüpft. Pectine sind Makromoleküle mit einem relativen Molekulargewicht zwischen 15000 und 70000 (Schneider und Hoffmann-Walbeck 1951, Naveau 1952, Silin 1958, Drago und Delavier 1967, Tscheuschner 1993 und van der Poel et al. 2000). Als Pectinstoffe kommen fünf unterschiedliche Strukturen vor. Es sind Pectinsäure, Pectate, Pectin, Pectinate und Protopectin. Der Pectingehalt des Extraktes ist dabei von Rübenbedingungen, Extraktionsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Aufenthaltsdauer, Schnitzeigenschaften und der Presswasserbehandlung abhängig. Die Carboxylgruppen des Pectins sind nach Buchholz und Schliephake (1988) mit ca. 55 % (50 - 75 %; van der Poel et al. 2000) Methanol verestert. Im Rübenpectin sind 4% der Carboxylgruppen mit Äthanol verestert (Drago und Delavier 1967). Bei manchen Pectinen sind zusätzlich die sekundären Hydroxylgruppen (OH-Gruppen 2 oder 3 der Polygalakturonsäure) partiell mit Essigsäure verestert. Der Acetylgehalt des Rübenpectins ist nach van der Poel et al. (2000) zwischen 5 - 6 %. Darüber hinaus kommen L-Arabanose, D-Galaktose, L-Rhamnose und Ferulasäure zusammen mit dem Pectin vor (van der Poel et al. 2000). Abbildung 1 zeigt den Aufbau einer Pectinkette.

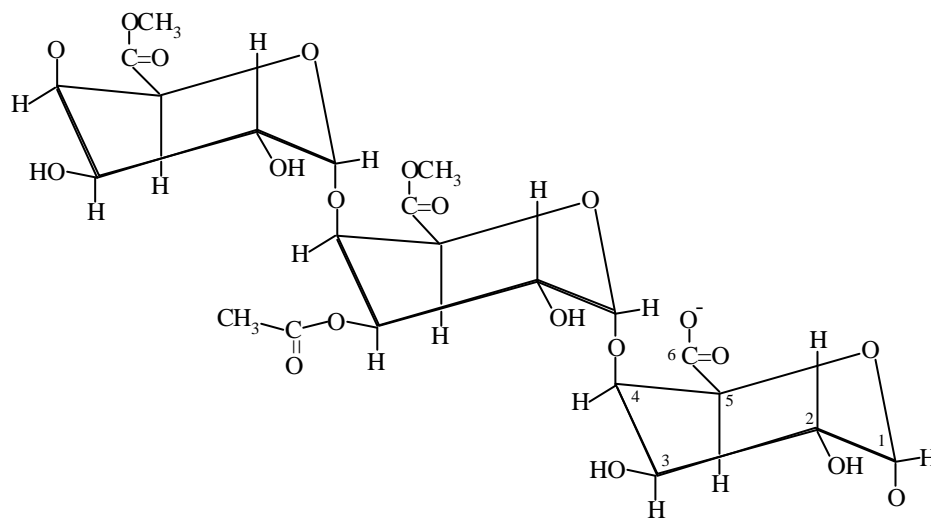


Abb. 1: Aufbau einer Pectinkette

Im alkalischen Milieu wird Pectin zu einem im Wasser schwerlöslichen Calciumpektat verseift. Der Pectingehalt des Extraktes hat einen negativen Einfluss auf die Kristallisation der CaCO_3 -Kristalle während der 1. Carbonatation (Kohn und Mojzis 1964) und die Filtrierbarkeit der entstehenden Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation.

3.1.3 Dextran

Dextran ist ein hochmolekulares Polysaccharid, das in den Rüben vor allem als Stoffwechselprodukt der heterofermentative Milchsäurebakterien der Gattung *Leuconostoc mesenteroides* und *Leuconostoc dextranicum* (Wirner 1958, Schneider et al. 1967, Schneider 1969, Schneider et al. 1969-a, Schneider et al. 1969-b, Barfoed und Mollgaard 1987 und Stoppok und Buchholz 1994) mittels des Exo-Enzyms Dextran-Sucrase gebildet werden kann. Tabelle 2 zeigt nach Schneider et al. (1971-a) den Dextran- und Lävangehalt des Extraktes und des gereinigten Extraktes aus normalen und frostgeschädigten Zuckerrüben.

Tab. 2: Läv- und der Dextrangehalt des Extraktes und des gereinigten Extraktes aus normalen und frostgeschädigten Zuckerrüben (Schneider et al. 1971-a)

Komponenten	Einheiten	normaler Zuckerrüben		frostgeschädigter Zuckerrüben	
		Extrakt	gereinigter Extrakt	Extrakt	gereinigter Extrakt
Dextrangehalt	mg/kg	3 - 46	1 - 4	33 - 1060	25 - 303
Lävangehalt	mg/kg	19 - 94	1 - 4	240 - 800	140 - 357

Zur Dextranbildung unterscheidet Wirner (1958) die drei folgenden Phasen:

- Die Bakterienzelle teilt sich, die Dextran-Sucrase wird befreit und tritt ins Medium über,
- die Saccharose wird gespalten,
- durch enzymatische Transferierung kommt es bei der Polymerisation von Glucose-Einheiten zu Dextran.

Die Dextrane werden mittels einer verzweigten Kette von Glucosemolekülen mit α -1,6 in der Hauptkette und α -1,4 in der Nebenkette (Verzweigungen in C₃ und C₄ Stellungen) konfiguriert. Abbildung 2 zeigt den Aufbau einer Dextranskette (van der Poel et al. 2000).

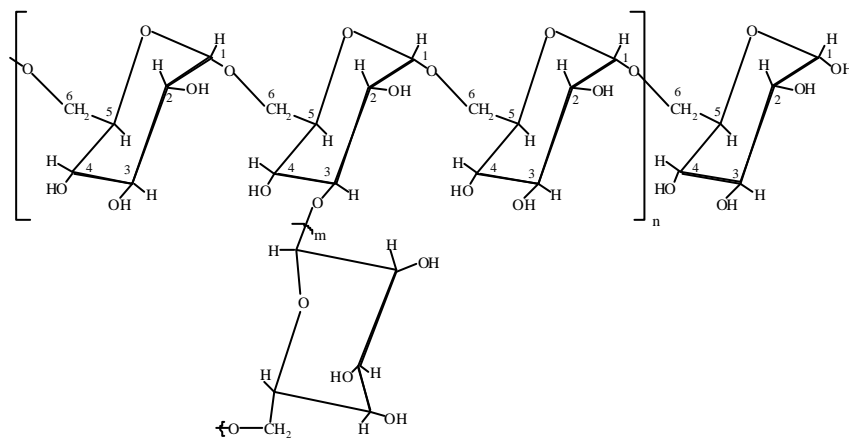


Abb. 2: Dextranmoleküle von *Leuconostoc mesenteroides* (van der Poel et al. 2000)

Das Dextranmolekül hat eine fadenförmige Struktur (*Kreipe 1955*) mit einer relativen Molekülmasse, die je nach Länge der Hauptkette und der Zahl der Verzweigungen im Bereich von wenigen Tausend bis zu mehreren Millionen (bis zu 110 Millionen *Schneider et al. 1968*, *Schneider et al. 1971-a*, *van der Poel et al. 2000* und *Steels et al. 2001*) liegen kann (*Stoppok und Buchholz 1994*). Manche Dextrane, die aus Zuckerrüben isoliert wurden, weisen eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ von 200 ° auf (*Schneider 1957*). *Schore et al. (1983)* haben Dextrane mit der spezifische Drehung von 140 °, 165 ° und 198 ° isoliert. Ein warmes Wetter nach einer Frostperiode taut die gefrorenen Rüben auf, und die Mikroorganismen können in das vom Frost zerstörte Rübengewebe eindringen und sich vermehren. Sie bilden schleimige Substanzen, die vor allem aus Dextran und Lävan (Polysaccharide aus Fructosemolekülen) bestehen (*Schneider et al. 1967*, *Schneider et al. 1969-a*, *Schneider et al. 1969-b* und *Steinmetz et al. 1998*). Diese Polysaccharide sind im heißem Wasser leicht löslich und sie extrahieren während des Extraktionsprozesses in das Extraktionswasser. Sie sind verantwortlich für die bekannten Verarbeitungsschwierigkeiten, insbesondere auf das Filtrationsvermögen der Calciumcarbonatsuspension der 1. bzw. 2. Carbonation (*Verhaart und Visser 1962* und *Shore et al. 1983*) in den Frostkampagnen wie z. B. 1956/57 (*Schneider 1957*), 1970/71 (*Schneider 1971*), 1993/94 (*Buczys 1994*, *Stoppok und Buchholz 1994* und *Buchholz und Bruhns 1994*) und 1998/99 (*Bruijn 2000*).

3.2 Extraktreinigung

3.2.1 Grundlage und Definition

Zur Kristallisation des Zuckers aus dem Rübenextrakt muss zwangsläufig eine erhebliche Wassermenge durch Verdampfung entfernt werden. Hier soll ein möglichst hohes Temperaturniveau eingesetzt werden, um die optimale Wärmeausnutzung in der Zuckerfabrikation erreichen zu können. Eine direkte Extraktverdampfung ist wegen des Gehaltes an vorgenannten Nichtzuckerstoffen und deren negativen Einfluss auf die unerwünschte Reaktionen wie die Belagbildung, Farbbildung, Säurebildung und Saccharosehydrolyse nur bei niedriger Temperaturen von bis zu 80 °C möglich (*Vaccari et al. 1991* und *Urbaniec et al 1995*). Für eine wirtschaftliche Gewinnung des Zuckers durch Kristallisation müssen die Nichtsaccharosestoffe möglichst entfernt werden. Die Extraktreinigung hat dabei die Aufgabe, die Nichtsaccharosestoffe weitestgehend zu entfernen, denn davon hängt die Menge des in kristalliner Form gewinnbaren Zuckers ab (*Schneider et al. 1968*). Darüber hinaus entsteht durch Extraktreinigung ein thermostabiler gereinigter Extrakt, der beim Verdampfen wesentlich höheren Temperaturen im Vergleich mit ungereinigtem Extrakt ausgesetzt werden kann (*Buczys 1998*). Es ist vorteilhaft, die Abscheidung der hochmolekularen Stoffe so vorzunehmen, dass sie möglichst nicht abgebaut

werden und zusätzlich keine niedrigmolekularen Stoffe in den Extrakt gelangen (*Prey et al. 1971*).

3.2.2 Aufgaben der Extraktreinigung

Im wesentlichen sind die Aufgaben der Extraktreinigung vor allem durch folgenden Faktoren gekennzeichnet (*Schieweck et al. 1994* und *Madsen 2000*):

1. Neutralisation der Säuren und Freisetzung der natürlichen Alkalität,
2. Fällung der mit Calcium unlöslichen Salze bildenden Säuren wie Phosphat, Citrat, Malat und Oxalat
3. Koagulation der Kolloide (vor allem Eiweißstoffe, Pectin und andere hochmolekulare Verbindungen wie z. B. Araban, Galaktan und Farbverbindungen),
4. Alkalische Zerstörung des Invertzuckers,
5. Alkalische Verseifung der Amide,
6. Verhinderung der Farbstoffbildung und Adsorption bereits entstandener Farbstoffe,
7. Verhinderung der Mikroorganismen-tätigkeit,
8. Erzeugung einer Calciumcarbonatsuspension mit guter Adsorption der Farbstoffe und Filtrationseigenschaften,
9. Verhinderung des Saccharoseabbaus,
10. Erzeugung eines thermostabilen gereinigten Extraktes mit hoher Reinheit, niedriger Farbe und niedrigem Kalksalzgehalt.

Zur Realisierung möglichst aller vorgenannten Aufgaben der Extraktreinigung wurden bereits sehr unterschiedliche Extraktreinigungsmethoden entwickelt. *Silin (1958)* berichtet von mehr als 100 vorgeschlagenen Extraktreinigungsmethoden. Dabei ist aber sehr wichtig, dass eine wirtschaftlich realisierbare Extraktreinigungsmethode eingesetzt wird. Es wurden viele hundert Substanzen für die Abtrennung der Nichtsaccharosestoffe bei der Extraktreinigung vorgeschlagen und teilweise auch praktisch erprobt (*Lippmann 1937*). Davor konnte sich nur gebrannter Kalk in Verbindung mit dem beim Brennen anfallenden kohlendioxidhaltigen Gas behaupten. Man bezeichnet das im allgemeinen als die Kalk-Kohlensäure-Behandlung des Extraktes. Als Vorteile der Kalk-Kohlensäure-Extraktreinigung kann man folgende Faktoren nennen:

1. Es werden billige und verfügbare Rohstoffe als Hilfsmittel eingesetzt.
2. Die Herstellung von Branntkalk und Kalkofengas kann nach Bedarf im eigenen Betrieb (Kalkofen) erfolgen.
3. Der Zusatz von Kalk und Kohlendioxid ist in einem Lebensmittelbetrieb zulässig.
4. Mit der Kalk-Kohlensäure-Extraktreinigung ist bei optimaler Betriebsweise eine gute Weißzuckerqualität erreichbar.

Dagegen spricht ein relativ geringer Reinigungseffekt (bis zu 40% bezogen auf Nichtsaccharosestoffe) und Erzeugung des Carbonatationskalkes als Nachteil der Kalk-Kohlensäure-Extraktreinigung.

Unter klassischer Extraktreinigung versteht man eine Zugabe von rund 1 bis 2 % Kalk auf Rüben zum Extrakt, wobei die Kolloide des Extraktes und die unlöslichen Kalksalze oder Komplexe der sich bildenden Nichtsaccharosestoffe ausgefällt werden. Man unterteilt die als

klassisch bezeichnete Extraktreinigung in eine Vorkalkung mit definierten Mengen an Calciumhydroxid (von 0,2 bis 0,3 g CaO/100 ml Extrakt *Reinefeld 1988* und *Madsen 2000*) für die Neutralisation sowie für Fällungs- und Koagulationsreaktionen bis zur Einstellung eines pH-Wertes, der als optimaler Flockungspunkt der Vorkalkung bezeichnet wird, und eine Hauptkalkung zur Zerstörung des Invertzuckers und Verseifung der Amide. Bei der Hauptkalkung gibt man auch den notwendigen Überschuß an Calciumhydroxid zu, der später eine große Rolle bei der ersten und zweiten Carbonatation durch Fällung als Calciumcarbonat und als starkes Adsorbens für eine Reihe löslicher und daher schädlicher Nichtsaccharosestoffe (*Dedek 1962*, *Rathje et al. 1966*, *Strube 1970* und *Madsen 2000*) und auch als Filterhilfsmittel ausübt. Der im Hauptkalkungsprozess nicht verbrauchte Kalk wird durch Einleiten von Kohlendioxid in Calciumcarbonat (Carbonatation) umgesetzt. Die Carbonatation erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe der Carbonatation erfolgt eine Gaseinleitung bis zu einem pH-Wert von ca. 11,2 bis 10,6 entsprechend einer Alkalität von 0,10 bis 0,06 g CaO/100 ml Filtrat der 1. Carbonatation. Nach erfolgter Abtrennung der ausgefällten Substanzen durch Kuchenfiltration wird in der anschließenden zweiten Stufe der Carbonatation bis zur optimalen Enthärtung des gereinigten Extraktes Carbonatationsgas zugeführt. Die hierbei einzustellende Alkalität, die sogenannte optimale Alkalität, liegt zwischen 0,024 und 0,016g CaO/100 ml Filtrat der 2. Carbonatation. Sie entspricht einem pH-Wert von 9,00 bis 9,25 (*Teschner 1984* und *Madsen 2000*). Als Qualitätsmerkmale des gereinigten Extraktes kann man folgende Faktoren benennen:

1. Geringster Kalksalzgehalt durch Einhaltung der optimalen Alkalität in der 2. Carbonatation,
2. Möglichst geringere Lösungsfarbe durch Optimierung der Extraktreinigung
3. Thermostabilität durch möglichst weitgehende Verseifung der Amide und Abbau des Invertzuckers während der Hauptkalkung.

3.3 Vorkalkung

3.3.1 Grundlage und Definition

Bei der einfachsten Kalk-Kohlensäure-Extraktreinigung wurde die Kalkung mittels einstufiger Zugabe von gebranntem Kalk (Trockenkalkung) in den Extrakt durchgeführt. Weitere Untersuchungen des Kalkungsvorganges haben zu der Feststellung geführt, dass bereits durch Zugabe einer verhältnismäßig kleinen Kalkmenge von 0,15 bis 0,25 % a. R. die Ausflockung der Kolloide und die Fällung der unlöslichen Kalksalze vollständig ist. Dadurch wird ein schlammartiger vorgekalter Extrakt hergestellt, der sich je nach Temperatur und Zeitdauer der Kalkeinwirkung mehr oder weniger schnell absetzt, und bei dem die überstehende Lösung klar wird (*Dedek und Ivancenko 1936*). Dieser Vorgang wurde als Vorkalkung bezeichnet, weil er der eigentlichen Hauptkalkung vorgeschaltet ist.

3.3.2 Kolloidchemische Verhalten des Extrakts in der Vorkalkung

Die auftretenden hochmolekularen Bestandteile des Extraktes sind nach Natur und Menge sehr unterschiedlich. Sie sind Kolloide mit hydrophiler Charakter d. h. mit selbst Ionencharakter, die im Extrakt kolloidal und in einem optimalen Verteilungsgrad suspendiert sind. Die kolloidal gelöste Proteine sind in nativer Form stabil (*McGinnis 1971*). Die ionisierten Kolloide wie z. B. Eiweiße üben im Extrakt (pH-Wert von ca. 5,8 bis 6,2) ein Ionisationsfeld aus, dass den umgebenden Wassermolekülen durch ihre Anziehung- und Ausrichtungskräfte eine Orientierung geben kann. Die notwendigen Wassermoleküle bzw. Dispersionsmittel, die als Hydratationswasser (Solvatation) bezeichnet werden, sind damit von der Ionenstärke (Anzahl der polare und apolare Gruppen und deren Anordnung), Art, Molekülgröße und Konzentration der Kolloidstoffe abhängig. Durch elektrostatische Kräfte der Kolloide verliert das Wasser seine Bewegungsfreiheit und geht eine Wechselwirkung mit den geladenen Teilchen ein (*Wittstock 1953*). Der entstehende Ionen-Dipol-Komplex zwischen Wassermolekülen und ionisierten hydrophilen Kolloiden ist damit vom Dipolmoment und dem Abstand zwischen zwei Molekülen abhängig (*Tscheuschner 1996*). Das Hofmeistersche Gesetz beschreibt dabei die Abhängigkeit des Hydratationsgrades der Kolloide vom Ionenradius. Die hydrophilen Kolloide wie Pectine und Eiweiße vergrößern sich durch den Aufbau einer Hydrathülle bis zu einem mehrfachen (*Belitz und Grosch 1992*), womit eine Zunahme ihrer Viskosität verbunden ist. Dagegen bewirkt eine Dehydratation der Kolloide z. B. beim isoelektrische Punkt der Eiweiße oder durch die Einwirkung der Elektrolyten (wie Ca^{++} im Fall einer Kalkung) eine Abnahme der Viskosität des vorgekalkten Extraktes. Die notwendige Minimalkonzentration des Elektrolyten, bei der gerade noch Koagulation verursacht wird, wurde als Flockungsschwellenwert bezeichnet (*Dörfler 1994*). Dabei ist die Koagulationsgeschwindigkeit von der Elektrolytsorte, -konzentration, und -wertigkeit abhängig. Durch Zugabe der Kalkmilch in den Extrakt während der Vorkalkung vermehrt sich die negative Gesamtladung der Eiweißteilchen. Eine weitere Zugabe der Kalkmilch bewirkt eine Entladung der stark negativ geladenen Teilchen, und führt dabei zu einer Dehydratation der Teilchen, die später durch Beteiligung der Ca^{++} -Ionen an der neu gebildeten Kolloidstruktur zur weitgehenden groben Flockungsstruktur führen können und als optimaler Flockungspunkt der Hydrokolloide der Vorkalkung bezeichnet wird.

3.4 Reaktionen bei der Vorkalkung

Man kann die Nichtsaccharosestoffe in zwei große Gruppen unterteilen:

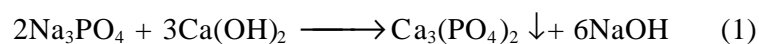
1. Hochmolekulare Nichtsaccharosestoffe: vor allem Eiweißkörper, Nukleoproteide, Hemicellulose und Pectin. Diese Stoffe liegen als hydrophile Makromoleküle in kolloidaldisperser Form vor. Dabei ist nach *Prey et al. (1971)* mit etwa 1 % Schwebstoffen (Rübenpülpe) im Extrakt zu rechnen.

2. Niedrigmolekulare Nichtsaccharosestoffe: vor allem Invertzucker, Mineralien, organische und anorganische Säuren, Amide und Aminosäuren.

Die Behandlung mit Calciumhydroxid besteht aus einer Reihe von Grundschritten, wobei die Vorkalkung die erste Stufe darstellt. Der pH-Wert des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung ist von den technologischen Eigenschaften der Zuckerrüben und der Vorkalkungstemperatur sowie von der Zeit und Art der Kalkzugabe (*Kohn 1965*) abhängig. Als Folge der Alkalisierung sind die nachfolgend dargestellten Reaktionen von Bedeutung:

3.4.1 Neutralisierung der Säuren

Im Extrakt gibt es organische und anorganische Säuren, deren Konzentration und Verteilung vom Rübenzustand, den Lagerungsbedingungen, der Mikroorganismen-tätigkeit und den Extraktionsbedingungen abhängig sind. Der durchschnittliche Gehalt an organischen Säuren in Zuckerrüben beträgt etwa 0,1 %. Das entspricht ca. 41 % des Gesamtsäuregehalts (*Wöhlert 1984*). Der Anteil der anorganischen Säuren in Zuckerrüben beträgt etwa 0,15 % (*Wöhlert 1984*). Die Konzentration einiger Säuren kann unter ungünstigen Bedingungen bei der Rübenlagerung und Extraktgewinnung bis zum mehrfachen zunehmen (*Stark et al. 1951*, *Wallenstein und Bohn 1963*, *Schieweck et al. 1994* und *van der Poel et al. 2000*). Bei Zugabe von Kalkmilch zum Extrakt laufen zunächst die schnellen Ionenreaktionen ab. Das ist einerseits die Neutralisation der Säuren andererseits die Ausfällungsreaktionen der mit Calcium unlösliche oder schwerlösliche Salze bildenden Anionen. So werden Phosphat, Oxalat, Citrat und Sulfat weitgehend aus dem Extrakt abgeschieden (*Teschner 1984*). Die Fällung der schwer löslichen Substanzen wird im Prinzip durch die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Kalksalze bestimmt (*van der Poel und de Visser 1988*). Bei der Neutralisierung werden einige Anionen, z. B. Oxalat sehr effektiv gefällt. Andere Anionen aus den organischen Säuren, wie z. B. Milchsäure und Essigsäure, bilden ziemlich leichtlösliche Calciumsalze (*Reinefeld et al. 1975*, *Madsen 1988* und *Madsen 2000*). Während der Neutralisation der Alkalitätslieferanten, d. h. der Anionen, die mit Calcium unlösliche Salze bilden, werden gleichzeitig Alkalien, also Kalium und Natrium, freigesetzt. Gleichung 1 zeigt die Reaktion der alkalitätsliefernden Anionen anhand des Beispiel der Phosphatfällung:



Bei der Neutralisation in der Vorkalkung und auch den weiteren Extraktreinigungsprozessabschnitten entstehen in Gegenwart von Ca^{++} -Ionen lösliche Kalksalze. Sie werden durch alkalitätsmindernde Substanzen, vor allem durch Aminosäuren, Milchsäure, Essigsäure und Pyrrolidoncarbonsäure, gebildet. Sie binden einen Teil der in der Vorkalkung freigesetzten Alkalien (Na^+ und K^+) bei der 2. Carbonatation und werden zu löslichen Natrium- bzw. Kaliumsalzen und zu unlöslichem Calciumcarbonat umgesetzt

(Madsen 2000). Bei unzureichendem Natrium- und Kalium-Gehalt bleiben die löslichen Kalksalze in dem gereinigtem Extrakt. Sie bilden in den späteren Verfahrensstufen störende Beläge, Trübungen und unlösliche Partikel im Weißzucker (van der Poel und de Visser 1988).

3.4.2 Koagulation der Kolloide

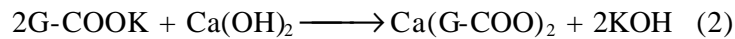
Der Flockungsprozess wird nach Müller (1985) als Zusammenballung sog. Primärteilchen, die vor der Flockung dispers verteilt sind, bezeichnet. Diese wird in Flocculation (wenn die Aggregation durch Adsorption brückenbildender Polymere erfolgt) und Koagulation (wenn die Aggregation durch Abbau bzw. Reduzierung der Abstoßungskräfte erfolgt). Die Koagulation definiert Tscheuschner (1996) als Zerstörung der Dispersion durch Aggregation, die bei der unzureichenden Stabilisierung (mittels Wechselwirkungen zwischen Teilchen mit Adsorptionsschichten, elektrostatische und Van-der-Waalssche Wechselwirkungen zwischen dispersen Teilchen) der Dispersion entstehen kann. Das Koagulant kann umgekehrt wieder durch Peptisation in eine Dispersion überführt werden (Dörfler 1994). Aggregation, Agglomeration, Flockung und Orientierung disperser Teilchen sind Strukturphänomene, die große Auswirkung auf das Fließverhalten der Suspensionen haben (Tscheuschner 1993). Zur Beschleunigung der Koagulation kann man die Zusammensetzung des Dispersionsmittels beispielsweise durch Elektrolytzusätze verändern. Bei solcher Koagulation spricht man von Elektrokoagulation (Dörfler 1994). Die Zufuhr der mechanischen Energie (z. B. beim Rühren und Schütteln), der thermischen Energie (z. B. bei Temperaturerhöhung), der elektrischen Energie, der Strahlung, des Ultraschalles, und der chemische Substanzen (wie Elektrolyten aber auch Nichtelektrolyten) können nach Thiele (1950) die Flockung bzw. die Koagulation beschleunigen. Flockung oder Koagulation kann in Aufheben der gleichen Ladungen oder durch Entfernen der Solvathülle (Hydrathülle) erfolgen.

Im Rübenextrakt kommen suspendierte heterogene Partikel mit einer elektrischen Ladung vor (Verhaart und Visser 1962). Der Einfluss dieser elektrischen Ladung ist für die Stabilität der Dispersion von größter Bedeutung Tscheuchner (1996). Diese Ladung wird als Zeta-Potential bezeichnet (Butler 1969). Das Zeta-Potential kann als Kontrolle der Fällungsreaktionen bzw. des Agglomerationsgrades der Dispersion verwendet werden (Butler 1969). Butler (1969) unterteilt die Fällung der Kolloide in drei Abschnitte:

1. Neutralisation des Zeta-Potentials,
2. Zusammenschluß neutraler Kolloide zu Agglomeraten (primäre Flockung),
3. Flockenbildung (sekundäre Flockung).

Zur Neutralisation von organischen bzw. anorganischen Säuren sowie zur Koagulation und Fällung von Kolloidstoffen ist die Einwirkung der Ca^{++} - und OH^- -Ionen erforderlich (Teschner 1984 und Madsen 2000). Der Hauptteil aller ausfällbaren kolloidalen Nichtsaccharosestoffe des Extraktes besteht aus linearen Polyelektrolyten mit hydrophilen

Eigenschaften, deren Löslichkeit durch die Zahl der polaren Gruppen im Molekülverband bedingt ist (*Prey et al. 1971*). Hier ist die Wechselwirkung zwischen gegensätzlich geladenen Kolloiden von großer Bedeutung, da bei der Extraktreinigung negativ geladene Kolloide (z. B. Eiweiß und Pectin) durch positiv geladene Ca^{++} -Ionen neutralisiert werden (*Hidi 1969*). Gleichung 2 veranschaulicht die Bindung der Ionen an die Carboxylgruppen der Kolloidstoffe von Pectin und Protein:



G: Grundbaustein des Makromoleküls

Bei der Vorkalkung erfolgt durch die Zunahme des pH-Wertes die Fällung der Kolloidteilchen, die von einer Dehydratation der Kolloide begleitet ist (*Schneider 1954*). Die Ausfällung einzelner Extraktinhaltsstoffe (Anionen wie Oxalat, Phosphat, Citrat, Sulfat, Pectinsäure sowie Kolloide wie Pectin und Eiweiß) erfolgt in bestimmten pH-Bereichen. Innerhalb dieser Bereiche findet gleichzeitig eine Verdichtung des Niederschlags statt. Wenn diese Fällungsvorgänge ineinander greifen, erhält man einen einheitlichen Niederschlag. Das Ineinandergreifen der Fällungsvorgänge kann durch Rückmischung von vorgekalktem Extrakt einer höheren pH-Wert-Stufe verstärkt werden, wie es bei der heute üblichen Gegenstromalkalisierung geschieht. Hier spielt die Prozesstemperatur eine große Rolle, da bei niedrigeren Temperaturen aufgrund geringer Reaktionsgeschwindigkeiten die pH-Bereiche der Einzelfällungen sehr breit sind, so dass die pH-Werte nicht so exakt in den verschiedenen Stufen getroffen werden müssen, um einen ausreichenden Verflechtungseffekt zu erzielen. Bei Temperaturerhöhung verengen sich die pH-Bereiche, und der in der Stufe eingestellte bzw. vorliegende pH-Wert gewinnt für die Einheitlichkeit und Beschaffenheit des Niederschlags zunehmend an Bedeutung (*Reinefeld und Miehe 1988*). Die Polymeren im Extrakt sind gegen Säure, Alkali und Temperatur empfindlich und verringern bei chemischen Einwirkungen leicht ihr Molekulargewicht durch Aufspaltung exponierter kovalenter Bindungen. Es werden dadurch nicht ausfällbare Kolloide, sogenannte „Schädliche Nichtsaccharosestoffe“ gebildet, die im Laufe der Extraktreinigung nicht mehr entfernbar sind. Bei den Fällungsvorgängen besteht die Gefahr, dass dem Koagulat so viel Calcium durch Inhaltstoffe, deren Calciumsalze ein geringeres Löslichkeitsprodukt aufweisen, entzogen wird, dass es zerfällt oder gar wieder aufgelöst wird. Abbildung 3 zeigt die orientierende Modellvorstellung vom Fällungsverlauf während der Vorkalkung. Hier wird auch der Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf das Fällungsverhalten verdeutlicht.

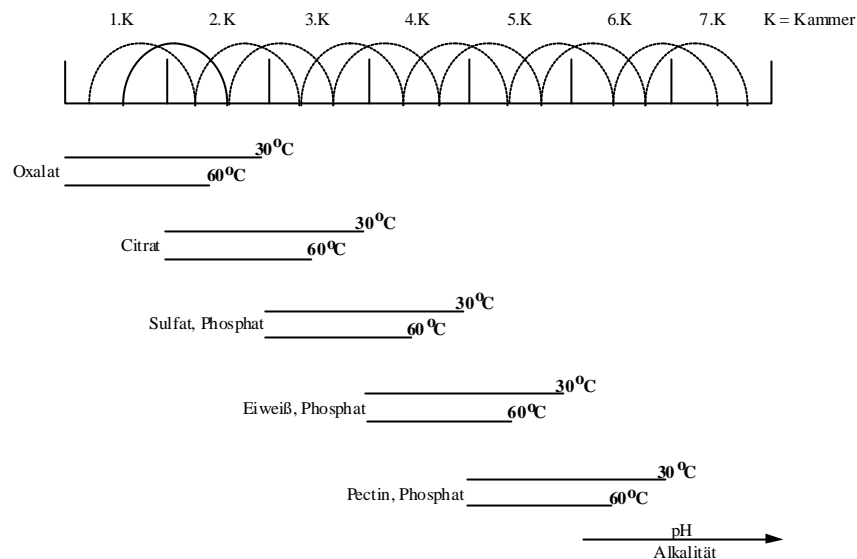


Abb. 3: Orientierende Modellvorstellung vom Fällungsverlauf während der Vorkalkung
 (Reinefeld und Mieke 1988)

Je nach Acidität und Pufferkapazität des Extraktes erreicht man schon mit relativ geringen Kalkmengen das Koagulationsoptimum bei einem pH-Wert von 10,6 - 11,6, bei dem die Ausflockung der Kolloide und die Ausfällung der unlöslichen Kalksalze vollständig erfolgt (Pery *et al.* 1971). Diese Koagulate sind unter Betriebsbedingungen sehr schlecht abtrennbar.

3.4.2.1 Flockungsreaktion der Proteine

Die Proteine sind aus Aminosäuren aufgebaut. Die Rübenproteine sind polare Makromoleküle, die durch Wasserstoffbrückenbindungen in wässrigen Lösungen mit unterschiedlichem Hydratationsgrad hydratisiert werden können. Durch die Hydratation der Proteine, die bis zum mehrfachen der Proteintrockenmasse betragen kann (Belitz und Grosch 1982), wird das Wasser in die Struktur der Protein eingelagert und es bewirkt eine Volumenvergrößerung, die alle physikalischen Eigenschaften der Proteine beeinflussen kann. Beispiel für die Wirkung solcher Wasserstoffbrückenbindungen sind nach Mücke (1988) der Anstieg der Viskosität von Lösungen und Flüssigkeiten über das erwartete Maß hinaus. Die Wasserschicht auf dem Protein, die als Hydrathülle bezeichnet wird, stabilisiert Proteinmoleküle in der wässrigen Lösung. Damit geht die Flockung der Proteine mit der Dehydratation der Wasserschicht einher. Deshalb können die hydratisierten Verbindungen wie z. B. Eiweißstoffe im Rübenextrakt mittels dehydratisierender Mittel (wie Aceton, Methanol oder Äthanol) ausgefällt werden (Schneider *et al.* 1971-b). Das Löslichkeitsverhalten von Proteinen ist sehr unterschiedlich und hängt von der Anzahl polarer und apolarer Gruppen und von deren Anordnung im Molekül ab (Belitz und Grosch 1982). Schneider *et al.* (1971-b) bestätigen, dass eine weitgehende Fällung der Substanzen mit dehydratisierenden Mitteln wie Methanol vom Rübenextrakt erst in Gegenwart von

Elektrolyten insbesondere von Calciumsalzen mit einer bestimmten Calciumkonzentration möglich ist. Die Proteine sind amphotere Stoffe. Sie liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert als polyvalente Kationen, Anionen oder Zwitterionen vor (Abbildung 4).

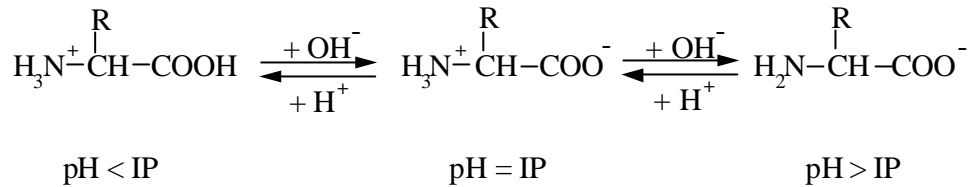


Abb. 4: Abhängigkeit der Aminosäure vom pH-Wert

Mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen (H^+) bzw. Abnahme des pH-Wertes sinkt die Löslichkeit des Proteins infolge der Neutralisierung des Proteins bis zu seinem isoelektrischen Punkt (Rübenproteine bei einem pH-Wert von 8,2 - 8,6 *Toth et al. 1998*), an dem eine minimale Löslichkeit entstehen kann. Am isoelektrischen Punkt ist die Überschußladung definitionsgemäß Null (Abbildung 5) und die Gesamtladungen erreichen ein Maximum. Darüber hinaus ist der isoelektrische Punkt der Proteine mit minimaler Löslichkeit bzw. maximaler Fällbarkeit und Aussalzbarkeit, sowie einem maximalen Kristallisationsvermögen verbunden.

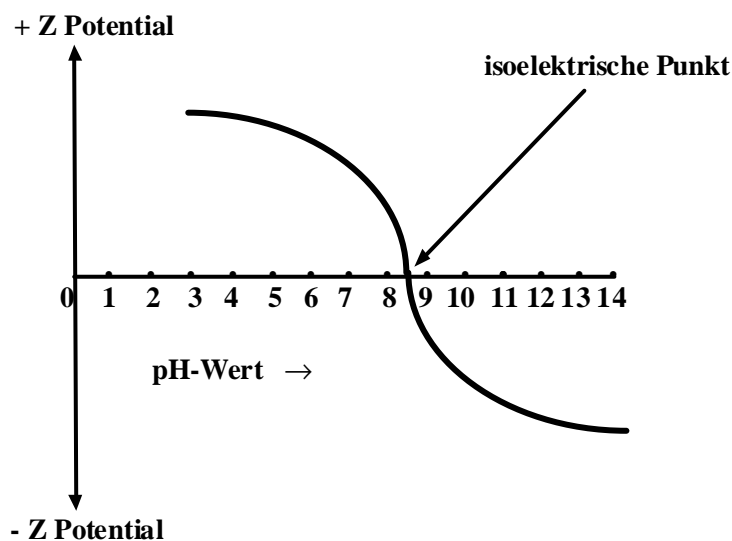


Abb. 5: Abhängigkeit des Zeta-Potentials der Kolloide im Rübenextrakt vom pH-Wert (*Toth et al. 1998*)

Die Koagulation der Proteine während der Vorkalkung, die eine direkte Proportionalität zur Löslichkeit aufweist, kann man als Kristallisation der Kolloidstoffe bezeichnen. Wenn man die Koagulation bzw. die Kristallisation im metastabilen Gebiet der Übersättigung durchführt, bilden sich im Laufe der Vorkalkung keine neuen Koagulationsteilchen, so dass nur die vorhandenen Koagulationskeime wachsen können. Es bildet sich deshalb ein grobkörniger Niederschlag, der eine gute Sedimentations- und Filtrationseigenschaft

aufweist. Bei einem einmaligen Zusatz des Alkalimittels tritt in der Lösung eine labile Übersättigung auf. Dadurch entsteht ein feinkörniger Niederschlag mit schlechten Sedimentations- und Filtrationseigenschaften.

Neutralsalze besitzen einen unterschiedlichen Einfluss auf das Löslichkeitsvermögen von Proteinen. In geringerer Konzentration der Neutralsalze nimmt die Löslichkeit von Proteinen infolge der Zurückdrängung von elektrostatischen Protein-Protein-Wechselwirkungen (Einsalz-Effekt) ab. In höheren Konzentrationen bewirken die Neutralsalze infolge der Hydratationsneigung der Ionen eine Abnahme der Löslichkeit von Proteinen (Aussalz-Effekt). Die Wirkung der Kationen und der Anionen durch den Aussalz-Effekt kann man nach den *Hofmeisterschen* Reihen beschreiben. Die Rübenproteine fallen bei einem pH-Wert von 3,5 aus, der im Prozess der Zuckergewinnung wegen des großen Einflusses auf den Saccharoseabbau nicht relevant ist. Die spontan eintretende Flockung im alkalischen Bereich soll nach *Reinefeld et al. (1980)* als Eiweißkoagulation gedeutet werden. Die alkalischen Flockungsreaktionen der Proteinstoffe geschehen durch zwei unterschiedliche Vorgänge. Es ist die Dehydratation der Proteine im alkalischen Bereich und die Flockung der dehydratisierten Proteinstoffe mittels Ca^{++} -Ionen. Die Flockungsgeschwindigkeit ist dabei von Temperatur, pH-Wert und Art der Zugabe der Kalkmilch abhängig.

3.4.2.2 Flockung des Pectins

Unter den Vorkalkungsbedingungen sind nach *Buchholz und Schliephake (1988)* zwei unterschiedliche Reaktionen für die Pectinkette vorstellbar: Kettenspaltung und Verseifung des Pectins. Während der Extraktreinigung insbesondere im Bereich der höheren pH-Bereiche ist die Spaltung der glykosidischen Bindung des Pectins durch β -Eliminierung, die mit einem höheren Löslichkeitsvermögen des Pectins verbunden ist, eine unerwünschte Reaktion. Die weiteren Reaktionsmöglichkeiten der Pectinkette im alkalischen Bereich sind die Entesterung der Methyl- und Acethyl-Gruppen (*Reinefeld 1988* und *Pilnik 1988*). Entesterung der Methyl-Gruppen sind für weitere Fällungsreaktion des Pectins bei der Vorkalkung eine erwünschte Reaktion. Dagegen ist der Entesterung der Acetyl-Gruppen wegen der freiwerdende Essigsäure, die mit Ca^{++} zu löslichen Calciumsalzen führen kann, eine unerwünschte Reaktion. Die Entesterung des Methylesters läuft bei niedrigen Temperaturen bevorzugt ab und verhindert weitgehend die Kettenspaltung. Die Fällung des Pectins sollte durch die Entesterung und die Komplexbildung des Pectins mit Hilfe Ca^{++} , die von der Hydroxylionenkonzentration, Vorkalkungstemperatur und der Zeit abhängig sind, hervorgerufen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Verseifung des Pectins sollte nach *Carruthers und Ordfield (1956)* erst beim pH-Bereich um 11 groß genug sein. Die

entstehende Pectinsäure wird danach in einer Ionenreaktion mit Calcium als schwer lösliche Verbindung ausgefällt.

3.5 Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der auftretenden Reaktionen bei der Vorkalkung

Bei der Durchführung des Vorkalkungsprozesses sind vor allem Temperatur, Art der Kalkzugabe, pH-Wert-Führung, Verweilzeit, Rücknahme von Calciumcarbonatkonzentrat und optimaler pH-Wert-Endpunkt von Bedeutung.

3.5.1 Vorkalkungstemperatur

Die Fällung und Koagulation von Pectinen und Proteinen erfordert eine gewisse temperaturabhängige Verweilzeit (*Teschner 1984, Kraus et al. 1997, Ajdari Rad 1998 und Madsen 2000*). Man unterscheidet zwei prinzipielle Vorkalkungstemperaturen : a) die kalte und b) die warme Vorkalkung.

Bereits in den 30er Jahren wurde von *Spengler et al. (1933)* die Auswirkung der sog. kalten Vorkalkung untersucht. Man kann als mögliche Gründe für den farbverbessernden Effekt niedriger Temperaturen nach *Reinefeld* und *Miehe (1988)* folgenden Parameter angeben:

1. Verstärkte Sauerstoffaufnahme für die nichtenzymatische Oxidation der Melaninvorläufer zu einem günstigen Zeitpunkt.
2. Verzögerung der bei niedriger Alkalität beginnenden Invertzuckerzerstörung.
3. Bildung eines einheitlicheren Niederschlags infolge weitgehender Verflechtung von Feinst- und Grobfällungspartikeln. Dadurch wird die Angreifbarkeit des Niederschlags im weiteren Prozess, besonders in der Hauptkalkung, verhindert.
4. Höhere Adsorptionskapazität des Niederschlages bei niedrigerer Dichte. Die weniger kompakte Ausfällung verschlechtert die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension, so dass an diesen Wechselwirkungen wieder einmal die häufig beobachtete Gegenläufigkeit von Filtrierbarkeit und Farbe der Calciumcarbonatsuspension deutlich wird.

Es wurden beim Vorkalkungsprozess bis zu Temperaturen von 50 – 52 °C einheitlichere Niederschläge erreicht. Sie unterschieden sich je nach den rückgeführten gekalkten Extraktmengen in der Sedimentation und im Calciumcarbonatsuspensionsvolumen. Der Niederschlag wurde mit steigender Temperatur (bis ca. 60 °C) bei gleichen Rückmischmengen uneinheitlicher und stärkere Trübungen traten auf. Der optimale Effekt der kalten Vorkalkung bleibt nach *Reinefeld (1986)* bis zu einer Vorkalkungstemperatur von ca. 38 – 40 °C erhalten. Die kalte Vorkalkung und kalte Hauptkalkung (Anwärmung des vorgekalkten und dann kalt hauptgekalkten Extraktes auf 85 °C) haben nach *Madsen und Nielsen (1978)* in der Kampagne 1977 keine Probleme gezeigt. Die Lösungen wiesen Filtrationskoeffizienten von 1 – 3 s/cm² auf; sie werden hell und thermostabil und der Verbrauch an Natriumhydroxid war gering. Es wurde von gleichen Betriebsergebnissen mit

zwei DDS-Extraktreinigungssystemen in Kanada durch *Faviell et al. (1991)* berichtet. Sie berichten über einen thermostabilen gereinigten Extrakt mit einer geringeren Farbe, niedrigem Nichtsaccharosegehalt und höherem Extraktreinigungseffekt sowie eine geringe Belagbildung, effektive Invertzuckerzerstörung, bessere Kristallisationseigenschaften, Abnahme von Kalkstein- und Koksverbrauch, Zunahme der Rübenverarbeitung (10 - 20 %) und Verbesserung der Energiewirtschaft. Dieses Extraktreinigungssystem arbeitet auch bei extrem hohem Rübenerdanhang und geringer Reinheit alterierter Rüben effektiv. Aus wärmewirtschaftlichen und mikrobiologischen Gründen wird heute vielfach eine höhere Temperatur des Extraktes (55 - 60 °C) vor der Vorkalkung eingestellt.

3.5.2 Verweilzeit

Bei der Durchführung der Vorkalkung führt bei dem gleichbleibendem Ausgangsmaterial und Alkalität eine Zunahme der Temperatur zu einer Zunahme der Geschwindigkeit der Fällungsreaktionen und infolge dessen zu einer Abnahme der notwendigen Verweilzeit. Bei gleichbleibenden Temperaturen steigen die Koagulations- und Fällungsreaktionen mit Zunahme der Zeit. Abbildung 6 zeigt den Pectingehalt in Filtraten vorgekalkter Extrakte in Abhängigkeit von der Temperatur und Reaktionszeit (*Kraus et al. 1997, Ajdari Rad 1998, Kraus et al. 1999 und Madsen 2000*).

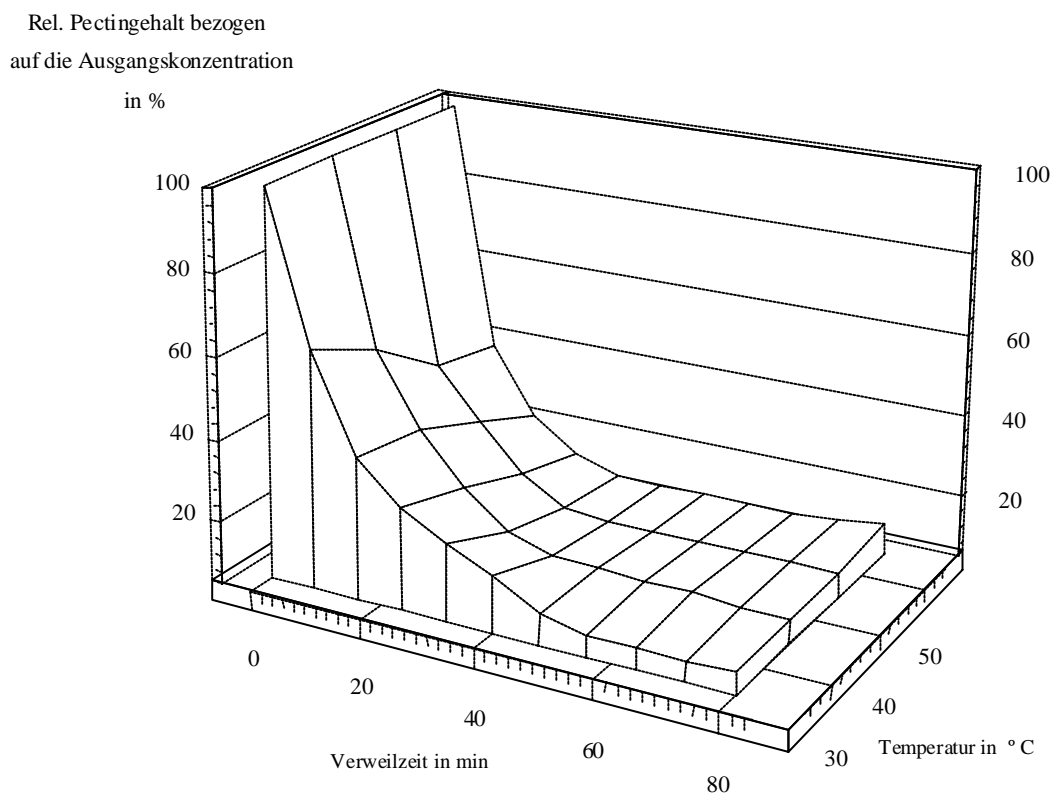


Abb. 6: Pectingehalt in Filtraten vorgekalkter Extrakte in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit (*Kraus et al. 1997, Ajdari Rad 1998, Kraus et al. 1999 und Madsen 2000*)

Bei diesen Untersuchungen wurde die Abhängigkeit von der Temperatur und Reaktionszeit untersucht. Die ermittelten minimalen Pectingehalte in den Filtraten der vorgekalkten Extrakte ermöglichten die Feststellung optimaler Temperatur-Verweilzeit-Korrelation der Vorkalkung.

$$\vartheta_{VK} = 87,73 - 0,909 \cdot t_{VK} \quad (3)$$

$$t_{VK} = 96,50 - 1,10 \cdot \vartheta_{VK} \quad (4)$$

Diese von den genannten Autoren berechnete Korrelation unterscheidet sich deutlich von der anderer Autoren, wie z. B. *Teschner (1984)*. Nach den eigenen Untersuchungen muss bei den von *Teschner (1984)* angegebenen Vorkalkungszeiten davon ausgegangen werden, dass eine maximal mögliche Pectinfällung nicht erreicht wird.

3.5.3 Art der Kalkzugabe

Man unterscheidet zwei prinzipielle Arten der Kalkzugabe bei der Vorkalkung: a) die einstufige und b) die progressive Vorkalkung.

3.5.3.1 Einstufige Vorkalkung

Die einstufige Kalkung „Kalte optimale Vorscheidung“ ist ein diskontinuierliches Verfahren. Deshalb hat es heute keine praktische Bedeutung mehr.

3.5.3.2 Progressive Vorkalkung

Um eine kontinuierliche Arbeitsweise des Vorkalkungsprozesses zu realisieren und eine örtliche Überkalkung zu vermeiden, wurde die progressive Vorkalkung entwickelt. Das geschieht bei diskontinuierlicher Arbeitsweise durch eine allmähliche Steigerung der Alkalität bzw. des pH-Wertes durch langsamen Zulauf des Kalkungsmittels oder durch kleine unterbrochene Einzelzugaben von Kalkmilch. Bei der progressiven Vorkalkung wird bewußt das pH-Optimum langsam durchlaufen. *Weidenhagen* und *Baumgarten (1968)* stellen als Vorteile der progressive Vorkalkung folgende Parameter fest:

1. Verbesserung der Filtrationseigenschaften der Calciumcarbonatsuspension
2. hellere Dicksaftfarbe
3. kontinuierliche Arbeitsweise
4. Vermeidung der Überalkalisierung

Darüber hinaus entsteht bei progressiver Kalkung ein grobkörniger Niederschlag mit einer relativ kleinen Oberfläche gegen über einen einmaligen Zusatz des Alkalimittels. Der Nachteil bei einer progressiven Vorkalkung ist allerdings die Infektionsgefahr im niedrigen pH-Bereich von 6 bis etwa 9, wo von *Schneider (1956)* hohe Keimzahlen und Aktivitäten im Extrakt besonders in den Wandbelägen (*Schneider 1964*) festgestellt wurden. Deshalb sind entweder in der progressiven Vorkalkung Temperaturen von ca. 65 °C einzuhalten bzw. in

der ersten Kammer durch geeignete Calciumcarbonatkonzentratrücknahme mit einem pH-Wert von ca. 9 zu beginnen.

3.5.3.3 Progressive Vorkalkung mit Gegenstrom des alkalisierten Extraktes

Die Funktionsweise der heute in Betrieb befindlichen Vorkalkungsapparate beruht generell auf dem Prinzip von *Brieghel-Müller*, d. h. der progressiven Alkalisierung des Extraktes im Gegenstrom durch bereits alkalisierten Extrakt (*Tschersich 1988*). Die progressive Alkalisierung im Gegenstrom bedeutet, dass der zurückgeführte Extrakt höherer Alkalität so schnell wie möglich mit Extrakt niedrigerer Alkalität vermischt werden soll, ohne dass sich innerhalb der Mischzone unterschiedliche Alkalitätsgradienten aufbauen können. Dabei wird durch geeignete Transporteinrichtungen innerhalb des Systems dafür gesorgt, dass die erforderliche Rückführmenge mit möglichst hoher Konstanz entgegen der Hauptströmungsrichtung geführt wird (*Tschersich 1988*). Bei der progressiven Vorkalkung mit Rückmischung wird die Verweilzeitverteilung in der Anlage ebenfalls von den Rückmischmengen bestimmt. Es sollte im Idealfall so sein, dass damit jeder Alkalität eine bestimmte Verweilzeitverteilung zur Verfügung steht. Hier bewirkt erwartungsgemäß eine Steigerung der Rückmischmenge einen flacheren Anstieg der Alkalität. Allein durch die Anwendung einer progressiven Vorkalkung im Gegenstromprinzip erzielt man eine 200 - 300 %ige Verbesserung der Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation gegenüber einer progressiven Vorkalkung ohne Gegenstrom (*Kohn 1965*).

3.5.4 pH-Wert des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung

Den optimalen Flockungspunkt der Vorkalkung definieren *Baczek und Jesic (1974)* als die pH-Wert-Stufe, bei der die Höchstmenge an Kolloiden ausgeflockt und die Fällung unlöslicher Kalksalze nahezu vollständig ist. Er soll nach *Baczek und Jesic (1974)* für eine optimale Arbeitsweise der Vorkalkung möglichst genau eingehalten werden, da eine spätere Ausflockung der Kolloidstoffe bei den Extraktreinigungsprozessschritten unmöglich ist. Die Bestimmung des optimalen Flockungspunktes ist deshalb für eine optimale Arbeitsweise der Vorkalkung von größter Bedeutung. In der Literatur findet man sehr unterschiedliche Angaben über die Bestimmung des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung (*Baczek und Jesic 1974, Büsching 1977, Hoffmann 1979 und Kraus et al. 1997*). Sie orientieren sich an den chemischen bzw. photometrischen Analysemethoden. Bei der photometrischen Bestimmung des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung *Kraus et al. (1997)* wird der Trübungsfaktor zur Bestimmung des optimalen Flockungspunktes verwendet. Die notwendige Voraussetzung zur Entstehung des optimalen Flockungspunktes in der Vorkalkung sind allerdings die progressive Zugabe der Kalkmilch im Extrakt, die Entstehung der notwendigen Vorreaktionen wie Dehydratation der Eiweißstoffe und Entesterung der Pectinstoffe. Damit ergibt sich eine einheitliche stabile Ausflockung kolloidal gelöster hochmolekularer

Bestandteile des Extraktes. Bei Überschreitung dieses Punktes muss je nach Vorkalkungstemperatur, -dauer und pH-Wert mit einer Peptisation gerechnet werden (*Vasatko 1934/35, Otzerov et al. 1987, Kraus et al. 1997 und Madsen 2000*).

3.6 Erste Carbonation

3.6.1 Grndlage und Definition

Allein die Dehydratation und die Ausflockung der Kolloidstoffe während der Vorkalkung reicht nicht aus, um eine spätere reibungslose Trennung der ausgeflockten Kolloidstoffe mittels statischer Filtration zu gewährleisten. Es muss ein Kolloidträger mit guter Adsorptionsfähigkeit für die negativ geladenen Kolloidstoffe geschaffen werden. Bei der Durchführung der klassischen Extraktreinigung wird dieses durch die Erzeugung der CaCO_3 -Kristalle während der 1. Carbonation realisiert. Die durch Calciumionen positiv geladenen CaCO_3 -Kristalle sind adsorptionsfähig. Darüber hinaus können die CaCO_3 -Kristalle als Filterhilfsmittel betrachtet werden. Die Carbonation hat folgende Aufgabe (*Weidenhagen und Baumgarten 1968, McGinnis 1971, Teschner 1984 und Madsen 2000*):

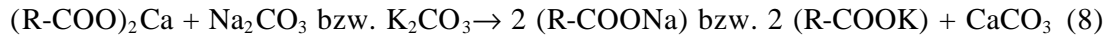
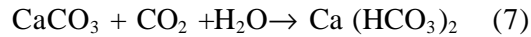
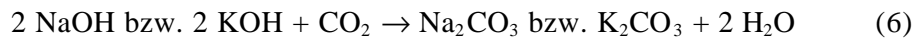
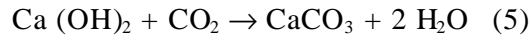
1. Erzeugung eines gutfiltrierbaren Niederschlages mit einem hohem Adsorptionsvermögen für verschiedene Nichtsaccharosestoffe.
2. Erzeugung eines kalksalzarmen gereinigten Extraktes mit einer akzeptablen Farbe
3. Einhaltung der optimalen Alkalität in der 2. Carbonation für eine reibungslose Eindickung des gereinigten Extraktes

Um die genannte Aufgabe der Carbonation qualitativ und quantitativ einzuhalten, werden in der Praxis zweistufige Carbonationen mit Zwischenabtrennung des Carbonationsniederschlages (Calciumcarbonatsuspension) realisiert, da eine teilweise Reversibilität der Koagulation und Desorption von Nichtsaccharosestoffen bei Absenkung des pH-Wertes unter den optimalen pH-Wert-Endpunkt der 1. Carbonation auftreten kann (*Kohn 1965*).

3.6.2 Chemische Reaktionen bei der Carbonation

Die Carbonation ist eine Neutralisationsreaktion. Beim Einleiten des Kalkofengases im hauptgekalkten Extrakt wird das Kohlendioxid gelöst und hydratisiert. Die Hydratisierungsreaktion von Kohlendioxid ist pH-Abhängig und sie hat die Bildung von Kohlensäure zur Folge. In der Carbonation fällt der pH-Wert von ca. 12,6 (nach der Hauptkalkung) auf ca. 9,2 im gereinigten Extrakt. Die ablaufenden Reaktionen im Verlauf der Carbonation wurden von vielen Autoren (*Dedek 1949, Schlosser 1956, Dedek 1962, Kohn und Mojzis 1964, Kohn 1965, Wolf 1965, Rathje et al. 1966, McGinnis 1971, Schliephake und Beyer 1977, Teschner 1984, Buczys 1998 und Madsen 2000*) beschrieben. Es handelt sich um die Bildung der CaCO_3 -Kristalle und die Adsorption der Kolloidstoffe mit Aggregatbildung.

Die Gleichungen 5 - 8 zeigen die chemischen Reaktionen im Verlauf der Carbonatation (*Weidenhagen und Baumgarten 1968*).



In der ersten Reaktionsphase (Gleichung 5 und 6) nehmen die Alkalität und der pH-Wert des hauptgekalkten Extraktes infolge der Einleitung des Kalkofengases durch Bildung der CaCO_3 -Kristalle und Natrium- bzw. Calciumcarbonat ab. Bei niedrigem pH-Wert läuft die zweiten Reaktionsphase nach Gleichung 7 ab, d. h., dass zum Teil die gebildeten CaCO_3 -Kristalle infolge einer weiteren Einleitung des Kalkofengases zum Calciumhydrogencarbonat reagieren. Nach Gleichung 8 tritt eine weitere chemische Reaktion ein, die im Verlauf der Carbonatation aber auch nach der Carbonatation und bei den weiteren Schritten vor dem Eindicken des gereinigten Extraktes ablaufen kann. Damit werden die vorhandenen Kalksalze zur Natrium- bzw. Kaliumsalzen umgewandelt und die Ca^{++} -Ionen als CaCO_3 -Kristalle bei der Filtration entfernt.

3.6.3 Aggregationsmechanismus der CaCO_3 -Kristalle in der Carbonatation

Während der 1. Carbonatation entstehen durch die Einführung des Kalkofengases in den hauptgekalkten Extrakt CaCO_3 -Kristalle in einer Umgebung mit einem Überschuß an Calciumionen. Die CaCO_3 -Kristalle werden mit Calciumionen positiv geladen. Die makromolekularen Stoffe adsorbieren sich an den CaCO_3 -Kristallen infolge der elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den dissoziierten negativ geladenen Kolloidstoffen und den positiv elektrisch geladenen CaCO_3 -Kristallen (*Kohn und Mojzis 1964*). Diese Adsorption wurde nach *Grieffbach (1957)* als Neutralsalzadsorption bezeichnet und d. h., wenn ein Salz (wie Calciumcarbonat) in einer Umgebung vorliegt, in der ein Ion (wie Calciumionen) im Überschuß gegenüber den anderen Ionen vorhanden ist, werden die im Überschuß vorhandenen Ionen vom Salz durch Anbau an das Kristallgitter adsorbiert. Die Adsorption ist von der Konzentration der im Überschuß vorhandenen Ionen abhängig. Gleichzeitig werden die entgegengesetzt geladenen Ionen (wie im alkalischen Milieu negativ geladenen Kolloidstoffe) an der Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle adsorbiert. Die Aggregationswirkung der Polyanionen hängt nach *Kohn und Mojzis (1964)* in starkem Maße von der Konzentration der Ca^{++} -Ionen in der Suspension ab. Abbildung 7 zeigt eine schematische Darstellung des Aggregation in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation.

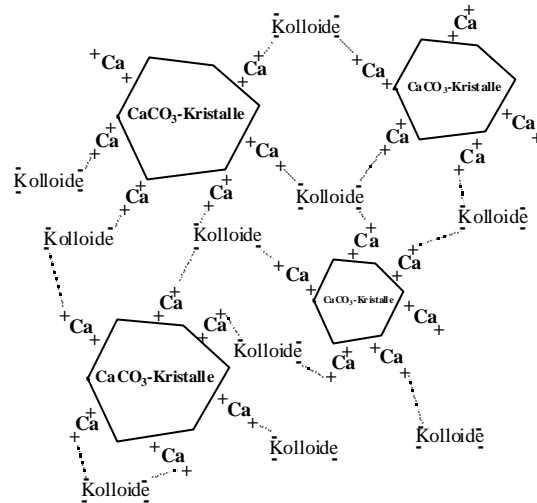


Abb. 7: Schematische Darstellung von Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation

Der Calciumcarbonatniederschlag wurde nach *Rathje et al. (1966)* als ein „Anionenaustauscher“ bezeichnet. Das Adsorptionsvermögen des Calciumcarbonates ist nach *Vukov (1976)* durch zwei Faktoren bestimmt. Der erste Faktor ist eine selektive Anionenaustauscherschicht, die sich auf der Oberfläche der Teilchen durch gebundene Calciumionen bildet. Der zweite Faktor stellt die Höhe des Dispersionsgrades dar, der besonders bei frischbereitetem Calciumcarbonat erheblich ist. Darüber hinaus spielen die Menge, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit (die Ladung und die Belegung) des Adsorbens (hier die CaCO_3 -Kristalle) und der pH-Wert für die Adsorptionsfähigkeit des Calciumcarbonat-Niederschlags eine bedeutende Rolle (*Buczys 1998*). Nach *Vukov (1976)* liegen die höchsten Adsorptionswerte der Farbstoffe der Melaningruppe bei einem pH-Wert von 11,1. Die Aggregate in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation sind nach *Schlosser (1956)* kugelförmige CaCO_3 -Kristalle mit den adsorbierten Komponenten, die sich zu großen Konglomeraten von wiederum kugelförmiger Form zusammengeballt haben. Sie haben aus kristallographischer Sicht einen strahligen Aufbau, der nach *Schlosser (1956)* als typische Sphärolith-Form der CaCO_3 -Kristalle erkannt wurde.

3.6.4 Feststoffabtrennung der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation

Die Abtrennung der im Verlauf der Extraktreinigung gebildeten Niederschläge nach der 1. Carbonatation erfolgt durch Filtration oder durch die Sedimentation in Verbindung mit einer kontinuierlichen Filtration. Zur Abtrennung des Feststoffgehaltes der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation durch Filtration werden zur Feststoffanreicherung oftmals vor der endgültigen Abtrennung Eindickfilter oder Dekanteuren verwendet.

Der Filtrationsprozess ist eine mechanische Fest-Fluid-Trennung mittels einer halbdurchlässigen Schicht (*Robel 1985* und *Ignatowitz 1992*). Die Kuchenfiltration dient zur Trennung der Suspensionen mit höheren Feststoffkonzentration. Die Filtrationsgeschwindigkeit bei der Kuchenfiltration basiert auf Effekten in einer Kapillarströmung. Hier besitzt der mittlere Porendurchmesser mit der vierten Potenz auf den Durchsatz (*Loncin 1969*) den entscheidenden Einfluss. Die wichtigen Parameter bei der Kuchenfiltration sind die dynamische Viskosität, die Temperatur, der mittlere Porendurchmesser, die Porenlänge (die Kuchendicke), der Filtrationsdifferenzdruck (hydrodynamischer Druckabfall an der Filterschicht), die Beschaffenheit der Aggregate (die Partikelgröße, die Partikelform, der mittlere Partikeldurchmesser und die Partikelgrößenverteilung), die Kompressibilität des Filterkuchens, die Feststoffdichte, die Filterfläche und die zu filtrierenden Volumina (*Weiß et al. 1985*). Die Filtrationsgeschwindigkeit berechnet sich als das pro Zeiteinheit durch die Filterfläche durchgesetzte Filtratvolumen. Die Filtergeschwindigkeit beträgt im Mittelwert für Klärfiltration viskoser Flüssigkeiten wie Zuckersäften 0,03 - 0,2 m³/m²h. Gleichung 9 beschreibt die Filtration der Calciumcarbonatsuspension nach der Form der *Kozeny-Carman-Gleichung* (*Schliephake und Beyer 1977*, *Weiß et al. 1985* und *Hess 1991*).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p_F}{\eta(\alpha \cdot y_F \cdot V_F + \beta)} \quad (9)$$

Nach der Gleichung 9 ist die Durchsatz (dV/dt) vom Filtrationsdifferenzdruck (Δp_F) vor und hinter der Filterschicht (Filterkuchen), der dynamischen Viskosität des Filtrates, der abgetrennten Trockensubstanz des Feststoffes je m³ Filtratvolumen (y_F), dem Filtratanfall je m² Filterfläche (V_F), dem spezifischen Kuchenwiderstand (α) und dem spezifischen Widerstand des Filtermittels (β) abhängig. Der Filtrationsdifferenzdruck und die Porengröße haben einen proportionalen Einfluss auf die Strömungsgeschwindigkeit der Filtration. Dagegen haben die dynamische Viskosität des Filtrates und die Kapillarlänge einen umgekehrt proportionalen Einfluss auf die Stromgeschwindigkeit. Zur Durchführung einer optimalen Filtration sollen ein Niederschlag in Form größerer Flocken somit eine Filterschicht mit höherer Porosität und kleinerer benetzbarer Oberfläche, d. h. eine sehr lockere Schüttung erzeugt werden. Nach *Schneider (1957)* und *Baumgarten (1970)* liegt die Aggregatgröße des Niederschlages in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation bei der klassischen Extraktreinigung zwischen 10 - 15 µm.

3.7 Mess- und Regelungstechnik in den Extraktreinigungsprozessschritten

König (1997) definiert die Automatisierung als die selbsttätige maschinelle Durchführung von Tätigkeiten zur Entlastung des Menschen unter Zugriff auf Energie und Information.

Damit dient die Automatisierung einer Erhöhung von Durchsatz, Qualität, Sicherheit und Verfügbarkeit, einer Minimierung von Energie- und Rohstoffeinsatz und liefert einen Beitrag zum Umweltschutz. Deshalb gehört die Prozessautomatisierung zum wesentlichen Bestandteil moderner Fabrikführung und -gestaltung (*Häßlein und Langhans 1996*).

Der Prozess der Zuckergewinnung besteht aus einer Reihe aufeinanderfolgender Verfahrensstufen. Sie sollen optimal betrieben werden, um eine wirtschaftliche qualitätsorientierte Zuckerherstellung zu erzielen, da jede Abweichung vom Optimalwert mit einer Qualitätsverschlechterung und höheren Betriebskosten verbunden ist. Bei der Durchführung der Extraktreinigung in ihrer kontinuierlichen Arbeitsweise müssen nicht nur die technologischen Zusammenhänge betrachtet werden, sondern es muss auch die ökonomische Seite im Betracht gezogen werden. Für die Überwachung der notwendigen Reaktionen in der Extraktreinigungsprozessschritten sind Einstellung und Einhaltung der entsprechenden Bedingungen in der Extraktreinigung von großer Bedeutung. Hier ist der Einsatz der Mess- und Regelungstechnik zur Prozesskontrolle erforderlich. Diese ist der Inhalt von verschiedenen Veröffentlichungen (*Rusbüldt 1964, Delavier 1966, Troy 1966, Treachis 1967, Scherer und Stelzig 1967, Schiweck 1968, Grasmann und Parisek 1969, Zagrodzki und Zagrodzki 1970, Bass und Jobling 1971, Oldfield et al. 1971, Vernois 1971, Oeljeschläger 1979, Strube 1984, Cronewitz 1992, Rösner et al. 1993, , Rüger et al. 1995, Häßlein und Langhans 1996, König 1997 und 1998, Ehrenberg und Keßler 1997, Parker et al. 1998 und Grabka et al. 1999*). Außerdem wurde der Einsatzmöglichkeit rheologischer Größen als Steuergröße für Mess- und Regelungstechnik seit mehreren Jahren beim Kristallisationsprozess untersucht (*Thiele und Langen 1968 und 1969, Thiele 1969 und 1970, Reinefeld 1972, Kemter 1973-b und 1976 und Tzschätzsch 1999*).

3.8 Rheologie und Zuckertechnologie

Viskosität definiert man als den Widerstand einer Flüssigkeit gegen einen erzwungenen Ortswechsel ihrer Volumenelemente. Bei Newtonschen Flüssigkeiten ist die dynamische Viskosität (η) eine Stoffkonstante, die nur von Druck und Temperatur abhängig ist, d. h., dass die Viskosität der Newtonschen Flüssigkeiten keine Funktion der Schergeschwindigkeit oder der Scherzeit darstellt (*Tscheuschner (1993)*). Die Flüssigkeiten, die die Eigenschaften einer Newtonschen Flüssigkeit nicht erfüllen, zeigen Fließanomalien und heißen deshalb nicht-Newtonsche Flüssigkeiten. Bei den nicht-Newtonschen Flüssigkeiten wächst bestehen nichtlineare Zusammenhänge zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit.

In der älteren Literatur wurden reine Saccharoselösungen (*Schneider et al. 1963, Schneider et al. 1967 und Eszterle 1990*) und unreine Saccharoselösungen (*Drago und Delavier 1967*) als Newtonsche-Flüssigkeiten bezeichnet. Eine neue Arbeit des Zuckerinstituts Berlin zeigt, dass

für reine Saccharoselösungen im ausgewählten Temperaturbereich (von 60 bis 75 °C) und Konzentrationsbereich (von 60 bis 75 %) mit einer hohen statistischen Absicherung nach dem *Ostwald* und *de Waele*-Ansatz ein strukturviskoses Verhalten nachgewiesen wurde *Christoph et al.* (1998) und *Schmidt* (2000). Darüber hinaus wurden in der Literatur unreine Saccharoselösungen mit einem höheren Anteil an Nichtsaccharosestoffen insbesondere Kolloiden wie z. B. Rübenextrakt (*Drago und Delavier 1967*), Dicksaft mit dem höchsten Anteil an Kolloiden (in diesem Fall 7,5 % Kolloide, bezogen auf die Trockenmasse *Sutherland 1960*) und Melasse mit der größeren Konzentration an Kolloide (*Silin und Silina 1956*, *Wagnerowski et al. 1964*, *Smolnik und Delavier 1972*, *Szekrenyesy et al. 1985-a* und *1985-b* und *Perez et al. 1986*) als nicht-Newtonsche-Flüssigkeiten bezeichnet. *Vasatko et al.* (1964) berichteten über den Einfluss von Pectin und Albumin auf die Viskosität unreiner oder technischer Saccharoselösungen. *Drago und Delavier (1967)* haben bestätigt, dass die Viskosität unreiner Saccharoselösungen von der Menge und Art der Nichtzuckerstoffe beeinflusst wird. *Grabka (1982-b)* hat in seiner Arbeit über das rheologische Verhalten des Zuckerkalkcarbonatkomplexes bestätigt, dass die Komplexsuspension zu den nicht-Newtonschen Flüssigkeiten gehört. *Senge und Christoph (1995)* haben in einer Arbeit zum Fließverhalten von Carbonationsschlamm diese Aussage bestätigt. *Grabka (1982-a)* bestätigte die thixotropen Eigenschaften der Koagulate des vorgekalkten Extraktes.

4 Material und Methoden

4.1 Material

Für die Durchführung der rheologischen Versuche zur Erfassung des Viskositätsverhaltens während der Extraktreinigungsschritte wurden die Extrakte aus einer technischen Turmextraktionsanlage in den Kampagnen 1998, 1999 und 2000 eingesetzt. Die Extraktproben wurden unmittelbar nach der Annahme mittels einer Laborextraktreinigungsanlage in Verbindung mit dem Schwingungsrheometer Rheoswing RSD 1-1 vermessen. Darüber hinaus wurden die gleichen Untersuchungen mit Proben aus einer halbtechnischen Anlage im Zuckerinstitut zu Berlin (siehe Kapitel 4.1.1) durchgeführt. Für die Untersuchungen zur Ermittlung der Extraktviskosität und der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation mit unterschiedlichen Trockensubstanzgehalt und Temperaturen wurden in den Kampagnen 1999, 2000 und 2001 die Extrakte und die Filtrate der 1. Carbonation aus der technischen Anlage (der Südzucker AG) verwendet. Für die Untersuchungen zur Feststellung des Einflusses des Dextranzusatzes auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation wurde eine Modelllösung hergestellt (siehe Kapitel 4.1.3).

Zur Ermittlung des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Qualitätsmerkmale des gereinigten Extraktes wurden Lagerungsversuche durchgeführt. Hierbei wurden Zuckerrüben bei unterschiedliche Lagerungsbedingungen (Kühlraum und Miete) gelagert. Während der Lagerungsversuche wurden ständig Temperatur und Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft gemessen. Tabelle 3 enthält die Lagerdauer, -temperatur und Luftfeuchtigkeit der Rüben.

Tab. 3: Wichtige Daten der Lagerungsversuche

Proben	Dauer (Tage)	Temperatur (°C)	Luftfeuchtigkeit (%)
Miete	61	7,8	92,0
Kühlraum	66	5,3	72,0

Bei den Lagerungsversuchen wurde der Kühlraum des Instituts genutzt, der eine durchschnittliche Temperatur von 5,3 °C und eine durchschnittliche relative Luftfeuchtigkeit von 72 % hatte. Als Miete wurde eine kleine Miete im Institut aufgebaut. Die Rüben wurden mit ca. 10 cm Streu und ca. 10 cm Erde bedeckt.

4.1.1 Extraktgewinnung

Die notwendigen Extrakte zur Durchführung der Untersuchungen wurde im Technikum des Berliner Zuckerinstitutes mit einer halbtechnischen Extraktionsanlage (DDS-Trog) mit einem Durchsatz von 130 - 150 kg/h gewonnen. Der verwendete Extraktionstrog besitzt eine Doppelspindel mit gelochtem Schneckengang und wurde auf eine Drehzahl von $0,43 \text{ min}^{-1}$ eingestellt. Der Trog wurde durch reduzierten Frischdampf (1,5 bar) beheizt. Die Temperaturführung ist durch ein druckluftgesteuertes Reduzierventil regelbar und wurde auf

eine Temperaturführung von 74 °C am Schnitzeleintritt und 65 °C an der Aufgabestelle des Frischwassers eingestellt. Als Frischwasser wurde Leitungswasser (17 – 18 °dH) ohne weitere Behandlung verwendet. Die Extraktionsdauer betrug 60 - 70 min. Die Packungsdichte lag bei 0,75 kg/l, der Abzug zwischen 110 - 115 % a. R. Die extrahierten Schnitzel wurden nicht abgepreßt, so dass kein Preßwasser anfiel. Die Extraktproben wurden zunächst im Wasserbad abgekühlt und tiefgefroren und bei $\vartheta = -22 \pm 3$ °C gelagert.

4.1.2 Extraktgewinnung aus Zuckerrüben von Lagerungsversuchen

Die Gewinnung der Extrakte wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Hier wurden Schnitzel mittels Schnitzelmaschine hergestellt und in einem DDS-Extraktionstrog mit kleinerer Kapazität extrahiert. Die Schnitzel wurde mit einer Schnecke aus Messingdraht mit einer Drehzahl von $0,37 \text{ min}^{-1}$ transportiert. Die Extraktionsdauer betrug ca. 65 - 70 min. Das notwendige Frischwasser (Leitungswasser mit 17 – 18 °dH) ohne weitere Behandlung wurde von einem Vorratsbehälter zu einem Thermostaten gegeben. Das Wasser wurde bis zu einer Temperatur von ca. 70 °C erhitzt und im Gegenstrom der Extraktionsanlage zugegeben. Zur Erwärmung des Doppelmantels des Extraktionstrogos wurden zwei variable temperierbare Umwälzthermostate nacheinander eingesetzt. Das Wasser wurde bis 85 °C erhitzt und dem Doppelmantel zugeführt. Der Extrakt wurde während der Extraktionsdauer in 250 ml Polyethylenflaschen aufgefüllt und im Wasserbad abgekühlt. Danach wurden die Extrakte zusammengemischt und nochmals in 250 ml Polyethylenflaschen gefüllt und im Gefrierschrank schnell gefroren.

4.1.3 Herstellung einer Modelllösung (extraktähnlich)

Zur Ermittlung des Einflusses von Dextran auf die Filtrierbarkeit des Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation wurde eine Modelllösung (extraktähnlich) hergestellt. Tabelle 4 zeigt die Extraktzusammensetzung nach *Vetter et al. (2000)*.

Tab. 4: Extraktzusammensetzung nach *Vetter et al. (2000)*

Komponenten	Einheit	Menge
Wasser	%	84,52
Saccharose	%	13,86
Nichtsaccharosestoffe	%	1,62
Trockensubstanzgehalt	%	15,48
Reinheit	%	89,54

Die Nichtsaccharosestoffe sind in ihrer Menge sehr unterschiedlich. Sie sind von der Rübenqualität (Bodenbeschaffenheit, Düngung, Aussaatzeit, Standweite, Pflegemaßnahmen, Gesundheitszustand der Rüben, Sorte und Witterung während der Vegetationszeit), Lagerungs- und Extraktionsbedingungen abhängig. Tabelle 5 zeigt die bedeutenden Nichtsaccharosestoffe des Extraktes.

Tab. 5: Bedeutende Nichtsaccharosestoffe des Extraktes

Komponenten	Einheit	Menge	Angabe
Invertzucker	g/100 g TS	0,4-0,8	<i>Schneider und Reinefeld (1968)</i>
Gesamtstickstoff	g/100 g TS	0,3-0,6	<i>Schneider und Reinefeld (1968)</i> und <i>Kubadinow und Wieninger (1970)</i>
Eiweißstickstoff	g/100 g TS	0,077	<i>Teschner (1984)</i>
Betainstickstoff	g/100 g TS	0,132	<i>Teschner (1984)</i>
Amidstickstoff	g/100 g TS	0,130	<i>Teschner (1984)</i>
∞- Aminostickstoff	g/100 g TS	0,099	<i>Teschner (1984)</i>
Ammoniakstickstoff	g/100 g TS	0,035	<i>Teschner (1984)</i>
Pectinstoffe	g/100 g TS	0,1-0,8	<i>Stark et al. (1951)</i> , <i>Schneider und Reinefeld (1968)</i> und <i>Hoffmann (1979)</i>
Anionen: z. B. PO ₄ ³⁻ SO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ Oxalate ²⁻ Citrate ³⁻ Malate ²⁻	meq/l meq/l meq/l meq/l meq/l meq/l meq/l	19,09 4,66 3,49 5,62 19,15 17,61 3,96	<i>Madsen (2000)</i>
Kationen: z. B. Na ⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺	meq/l meq/l meq/l meq/l	8,48 44,19 17,07 0,85	<i>Madsen (2000)</i>

Zur Herstellung einer einfachen aber typischen Modelllösung wurden verschiedene Ingredienzen gemischt, um einen bestimmten von Anteil an Rübenpectin, an Betain, an Gesamtstickstoff und an Salzen zu erreichen, der der typischen Zusammensetzung des Extraktes nahe kommt. Tabelle 6 zeigt den gewählten Ansatz zur Herstellung der Modelllösung.

Tab. 6: Ansatz zur Herstellung der Modelllösung

Komponenten	Menge (g/l)
Saccharose	160
Eiweißstickstoff (Pepton)	2,50
Betainhydrochlorid	3,50
Rübenpectin	1,25
Na ₃ PO ₄ 12H ₂ O	0,70
C ₆ H ₅ K ₃ O ₇ H ₂ O	0,40
C ₂ N ₂ O ₄	0,10
K ₃ PO ₄ , 3H ₂ O	3,00
C ₂ K ₂ O ₄	0,10
MgSO ₄ , 7H ₂ O	1,00
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ , 2H ₂ O	0,40
KCl	0,40

Tabelle 37 (siehe Anhang) zeigt die analytisch und visuell bewerteten Ergebnisse der hergestellten Modelllösung. Die Modelllösung hat einen Trockensubstanzgehalt von 16,80 %, eine Reinheit von 90,80 % und einem pH-Wert von 6,20. Sie ist eine klare Lösung mit einem optimalen Flockungspunkt bei ca. pH 11,50.

4.2 Methoden und Aufbau der Versuchsanlagen

4.2.1 Aufbau der Versuchsanlage für die Extraktreinigungsversuche

Zur Realisierung und Durchführung der rheologischen Versuche im Bereich der Extraktreinigung wurde eine diskontinuierliche Extraktreinigungsanlage im Labormaßstab eingesetzt. Abbildung 8 zeigt die schematische Darstellung der diskontinuierlichen Extraktreinigungsanlage.

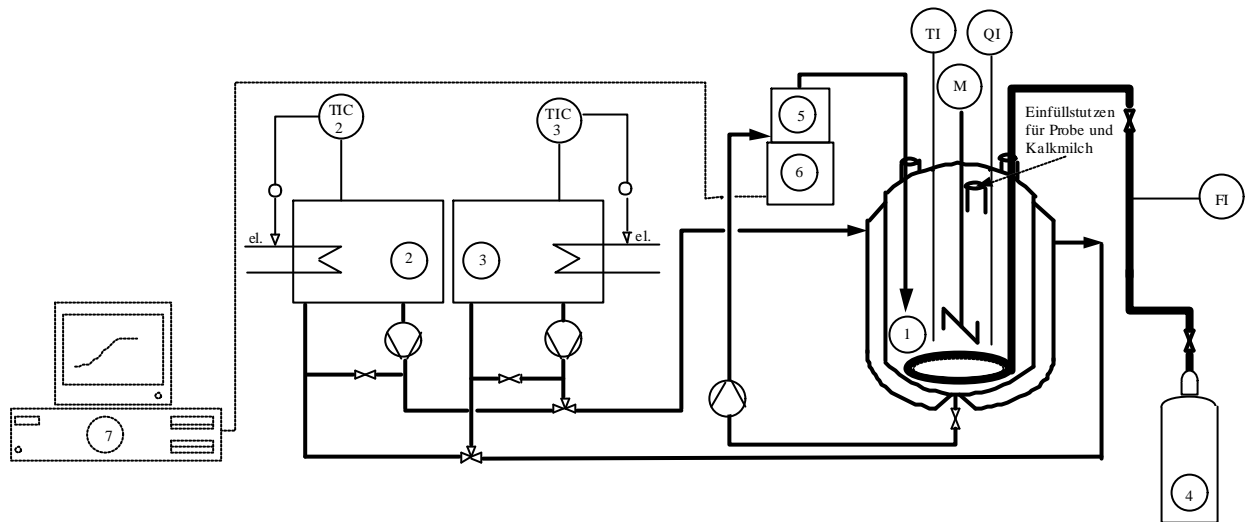


Abb. 8: Diskontinuierliche Extraktreinigungsanlage mit dem Rheometersystem im Labormaßstab

Die Extraktreinigungsanlage besteht aus einem temperierbaren Reaktionsbehälter (1). Der Extrakt wird im Reaktionsbehälter mittels eines drehzahlregelbaren Rührers während des gesamten Extraktreinigungsprozesses durchmischt. Zum Temperieren des Extraktes werden zwei temperierbare Umwälzthermostate (2 und 3) eingesetzt. Zum Carbonatisieren wurde Kohlendioxid (4) durch ein regelbares Ventil zum Gasverteiler geleitet. Der Gasverteiler besteht aus einer kreisförmigen, gelochten Kupferringleitung mit einem Durchmesser von ca. 0,1 cm. Die Entnahme von Proben aus dem Reaktionsbehälter wurde mittels Pipette vorgenommen. Gekalkter Extrakt wurde während der Versuche ständig mittels einer Kreislumpumpe Fa. EHEIM (2400/min, Förderstrom von 10 l/min und Förderhöhe von 1,5 m) über den Ablaufhahn aus dem Reaktionsbehälter entnommen und durch eine Durchflußzelle (5) in den Reaktionsbehälter zurückgeführt (Abbildung 8). Das Online-Rheometer (PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1 (6)) wurde in diese Durchflußzelle eingesetzt und im 10-Sekundenintervall wurde die Viskosität der durchfließenden Flüssigkeit abgegriffen und von einem angeschlossenen PC registriert.

4.2.2 Bedingungen der standardisierten Extraktreinigung

4.2.2.1 Vorkalkung

Extrakt wird in den Versuchsbehälter gefüllt. Ein Thermostat (85 °C) dient zur schnellen Erwärmung des Extraktes auf 55 °C. Der zweiten Thermostat (55 °C) hält die Temperatur der Vorkalkung konstant. Die Erwärmung dauert ca. 3 - 5 Minuten. Nachdem die Vorkalkungstemperatur erreicht ist, wird die progressive Kalkung durch Zugabe der Kalkmilch durchgeführt. Die Kalkmilch wird durch Zugabe von Calciumoxid in destilliertem Wasser (220 g/l) hergestellt. Die Temperatur und der pH-Wert werden während der Vorkalkung ständig erfaßt und registriert.

4.2.2.2 Hauptkalkung

Nach der Vorkalkung wird zunächst die notwendige Kalkmilchmenge bis zu einer Alkalität von $c_{\text{Alk, HK}} = 1,1 \text{ g CaO/100 ml}$ zugegeben. Es wird dann auf 85 °C erwärmt. Die gesamte Hauptkalkung (kalte + heiße) dauert 20 Minuten.

4.2.2.3 1. Carbonatation

Nach Ablauf der Hauptkalkung wird bei gleicher Temperatur carbonatisiert. Es wird hierzu CO₂ über einen Durchflußmesser im hauptgekalkten Extrakt eingeperlt. Der Endpunkt der 1. Carbonatation entspricht etwa einem pH-Wert von 11,20. Die Kontrolle des Endpunktes erfolgt mittels pH-Wert-Messung der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation bei 20 °C. Die Zeitdauer der 1. Carbonatation beträgt 15 Minuten.

4.2.2.4 2. Carbonatation

Nach der 1. Carbonatation wird die Calciumcarbonatsuspension über einen BÜCHNER-Trichter filtriert (Rundfilter Fa. Schleicher & Schuell 589¹, Schwarzband, aschefrei). Die Lösung (das Filtrat der 1. Carbonatation) wird in den inzwischen gereinigten Reaktionsbehälter gefüllt. Er wird auf eine Temperatur von 88 °C temperiert und ebenfalls durch Einperlen von CO₂ bis zum pH-Wert-Endpunkt von 9,25 carbonatisiert. Nach zwölfminütiger Carbonatation erfolgt die 2. Filtration (Rundfilter Fa. Schleicher & Schuell 589³, Blauband, aschefrei). Tabelle 7 zeigt die Prozessbedingungen bei den Extraktreinigungsversuchen.

Tab. 7: Prozessbedingungen der Extraktreinigungsversuche

Verfahrensstufe	Zeit in min	Temperatur in °C	Bemerkungen
Vorkalkung	20	55	bis pH = 11,40
Hauptkalkung	20	85	$c_{\text{Alk, HK}} = 1,1 \text{ g CaO/100 ml}$
1. Carbonatation	15	85	bis pH = 11,20
2. Carbonatation	12	88	bis pH = 9,25
Nachreaktion	10	88	

4.2.3 Rheologische Erfassung des Extraktreinigungsprozesses

Zur kontinuierlichen Erfassung der dynamischen Viskosität wurde das Online-Rheometer PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1 eingesetzt. Tabelle 38 (siehe Anhang) gibt die technischen Daten des Messgerätes wieder.

Das Online-Rheometer PHYSICA-RHEOSWING ermittelt die dynamische und kinematische Viskosität über die Messung der Dämpfung eines mechanischen Schwingers, der bei einer Eigenfrequenz angeregt wird und in der zu messenden Flüssigkeit positioniert ist. Die Sonde führt dabei Torsionsschwingungen im Nanometer-Bereich aus und erfasst die Grenzschicht der Probe. Ein Vergleich der Dämpfung durch die Flüssigkeit mit der ursprünglichen Dämpfung in Luft ergibt eine elegante Möglichkeit, die Viskosität für unterschiedlichste Materialien schnell und exakt zu bestimmen. Der RHEOSWING-Messkopf besteht aus den drei Baugruppen: Messkopfgehäuse, Messsonde und Anschluss- bzw. Einbausystem. Dieses Messsystem erlaubt durch die gleichzeitige Bestimmung der Temperatur und bei Kenntnis der Dichte des Messfluids eine Absolutbestimmung der dynamischen und kinematischen Viskosität über einen Messbereich von 0,3 - 100 mPa·s. Weiterhin ist das Online-Rheometer zum Einsatz bei extremen Messbedingungen, wie z. B. bei hohem hydrostatischen Druck, und wirkender Störgröße, z. B. ein laufendes Rührwerk geeignet. Abbildung 9 zeigt die Versuchsanlage zur kontinuierlichen Erfassung der dynamischen Viskosität der Extraktreinigung mittels des Online-Rheometers PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1.



Abb. 9: Versuchsanlage zur Erfassung der dynamischen Viskosität während der Extraktreinigung

4.2.4 Versuchsanlage zur Bestimmung der kinematischen und dynamischen Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation

Die Bestimmung der kinematischen Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation wurden mittels Kapillarviskosimetrie (Cannon-Fenske-Routineviskosimeter, Typ-Nr. 51303 und Ubbelohde-Viskosimeter, Typ-Nr. 50103) durchgeführt (Abbildung 10).



Abb. 10: Versuchsanlage zur Bestimmung der kinematischen Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation

Bei den Untersuchungen wurde ein Extrakt nach der Filtration (über Rundfilter Fa. Schleicher & Schuell 589¹, Schwarzband, aschefrei) auf die notwendigen Temperaturwerte temperiert. Es wurde jeweils die Durchlaufzeit für ein bestimmtes Volumen gemessen (Dreifachbestimmung). Die kinematische Viskosität und die dynamische Viskosität wurde mit Hilfe der Gleichungen 10 und 11 ermittelt.

$$v = K_1 \cdot (t - k_1) \quad (10)$$

$$\eta = v \cdot \rho \quad (11)$$

4.2.5 Ermittlung der Fließkurve des Extraktes

Zur Ermittlung der Fließkurven des Extraktes wurde ein Labor-Rheometer UDS 200 (Universal Dynamic Spektrometer) der Firma Paar Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart verwendet.

Das UDS 200 ist ein Hochleistungsrheometer mit einem weiten Drehmoment- und Frequenzbereich. Es ist für Rotationsversuche mit Schubspannungs- bzw. Schergeschwindigkeitsvorgabe geeignet. Das Messgerät ist ein modulares Rheometer mit

Luftlager, das eine Negierung der auftretenden Lagerreibung bewirkt. Deshalb kann man die Untersuchungen mit höchster Genauigkeit durchführen. Als Messsystem dient z. B. ein temperierbarer konzentrischer Messzylinder, in dem ein zylindrischer Messkörper rotiert. In einem Doppelspalt zwischen dem feststehenden Zylindereinsatz und dem rotierenden Messkörper befindet sich die Messsubstanz (ca. 23 ml). Das Drehmoment (Schubspannung), das durch das Bremsmoment der Messsubstanz auf den Messkörper bewirkt wird, ist die eigentliche Messgröße. Tabelle 39 (siehe Anhang) zeigt die technische Daten des Messgerätes. Der Einsatz der Zylindermesssysteme (Z1, Z2 oder Z3) ist von der dynamischen Viskosität der Messsubstanzen abhängig. Hier wurde aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche das Zylindermesssystem Z1 DIN (Viskositätsbereich von 1 - 1000 mPa·s) verwendet.

4.2.6 Ermittlung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation

4.2.6.1 Versuchsanlage

Zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation wurde ein Laborfilter eingesetzt. Abbildung 11 zeigt die Versuchsanlage zur Feststellung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens im Labormassstab.

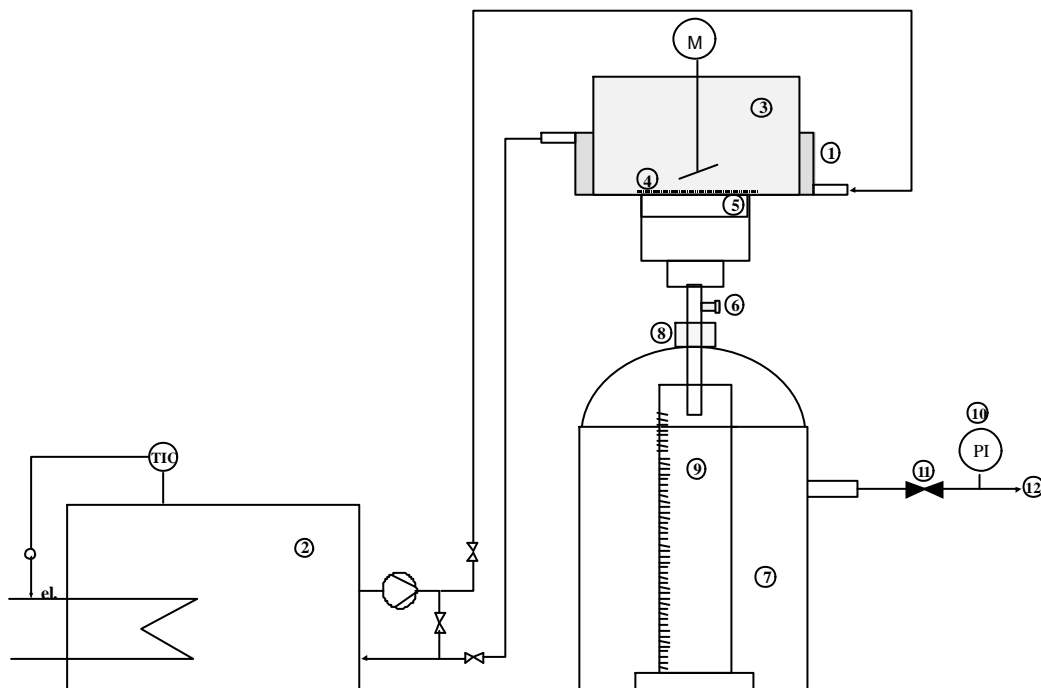


Abb. 11: Laborfilteranlage zur Ermittlung des Widerstandes des Filterkuchens

Der Laborfilter besteht aus der Filterversuchsapparatur mit einem Temperiermantel (1). Zur Einhaltung einer konstanten Suspensionstemperatur dient ein Thermostat (2). In der Filterversuchsapparatur befindet sich die zu filtrierende Suspension (3) über dem eingelegten Filtermittel (4) (Rundfilter Fa. Schleicher & Schuell 589¹, Schwarzband, aschefrei, Ø von 5,5 cm, verfügbare Filterfläche von 12,6 cm²). Die Suspension und das Filtermittel werden durch ein untersetztes Siebgewebe (5) gehalten.

Die Filterversuchsapparatur hat einen Einstellhahn (6), der den Saug-Topf (7) von der Filteranlage trennt. Durch das Auf- und Zudrehen des Einstellhahnes der Filterversuchsapparatur können die Filtrationsvorgänge bzw. der Einsatzzeitpunkt des Unterdrucks gesteuert werden. Über einen Gummistopfen (8) ist die Filterversuchsapparatur mit dem Saug-Topf verbunden, in dem sich ein Messzylinder (9) befindet. Über eine Schlauchleitung ist der Saug-Topf mit einem Feinmessmanometer (10) über einen Einstellhahn (11) mit der Vakuumpumpe (12) verbunden. Die Suspension wird innerhalb des Versuches temperiert und ständig mittels Rührwerk durchmischt, um eine unerwünschte die Filtration überlagernde Sedimentation zu verhindern.

4.2.6.2 Durchführung des Versuches

Für die Durchführung der Laborfiltrationsversuche zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation werden ca. 300 ml Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation in einem Becherglas auf einer Heihalteplatte bei Einsatz eines Magnet-Rührers durchmischt und auf die Temperatur der 1. Carbonatation von ca. 85 °C temperiert. Es wird das Filterpapier in die Filterapparatur eingesetzt. Die Versuchsapparatur wird ebenfalls auf die Temperatur der 1. Carbonatation temperiert. Die Vakuumpumpe wird auf einen Druck von 500 mbar (entspricht 50000 Pa) eingestellt und dieser Druck wird durch vorsichtiges Öffnen des Einstellhahns im Saug-Topf realisiert. Aus dem Becherglas werden 50 ml der Suspension mit einem Messzylinder abgemessen, in die Filterversuchsapparatur gegeben und das Rührwerk angeschaltet. Dabei ist darauf zu achten, dass der Feststoffgehalt der Probe dem der Probe im Becherglas entspricht (Suspension muss gut homogen vermischt sein). Zu Versuchsbeginn wird der Einstellhahn aufgedreht und bei Erscheinen des ersten Filtrattropfens am Auslaufrohr wird die Stoppuhr betätigt. Alle 10 Sekunden wird das Volumen im Messzylinder abgelesen und notiert. Nach 60 bis 70 Sekunden wird der Versuch beendet, die Vakuumpumpe wird abgestellt (Dreifachbestimmung).

4.2.6.3 Berechnung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens

Bei der Kuchenfiltration der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation kann unter der Voraussetzung, dass das Filtrat eine Newtonsche Flüssigkeit ist, ein inkompressibler Filterkuchen und laminare Strömung vorliegen, der spezifische Widerstand des Filterkuchens nach Gleichung 12 ermittelt werden.

$$\alpha = \frac{\tan \gamma \cdot \Delta p_F}{\eta_{\text{Filtrat}} \cdot w_{\text{TS Filtrat}}} \quad (12)$$

Zur Ermittlung des Anstieges der Filtergeraden wird ein Filterdiagramm aufgezeichnet. Es erfolgt zunächst eine dreifache Bestimmung. Daraus wird aus dem ermittelten Filtratanfall (pro 10 Sekunden) ein mittlerer Filteranfall berechnet. Tabelle 8 zeigt die weiteren Schritte zur Ermittlung der Filtergeraden.

Tab. 8: Ermittlung der Filtergeraden

	Zeit	mittlerer Filtratanfall $\frac{\Sigma V_i}{3}$	Filtratanfall pro Fläche $\frac{\bar{V}_i}{A}$	Zeitintervall $t_i - t_{i-1}$	Filtratintervall $V_i - V_{i-1}$	$\frac{\Delta t_i}{\Delta V_i}$	Mittelpunkt des Intervalles $V_{i-1} + \frac{V_i + V_{i-1}}{2}$
i	s	10^{-6} m^3	$10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2$	s	$10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2$	10^3 s/m	$10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2$
1	10			10			
2	20			10			
3	30			10			
4	40			10			
5	50			10			
6	60			10			
7	70			10			

Anhand der berechneten Daten in der Tabelle 8 kann die Filtergrade aus der Gegenüberstellung des Mittelpunktes des Intervalles (in $10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2$) und des Zeitintervalles pro Filtratintervall ($\Delta t_i/\Delta V_i$ in 10^3 s/m) hergestellt werden. Abbildung 12 zeigt ein Filterdiagramm einer Suspension des Systems Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation.

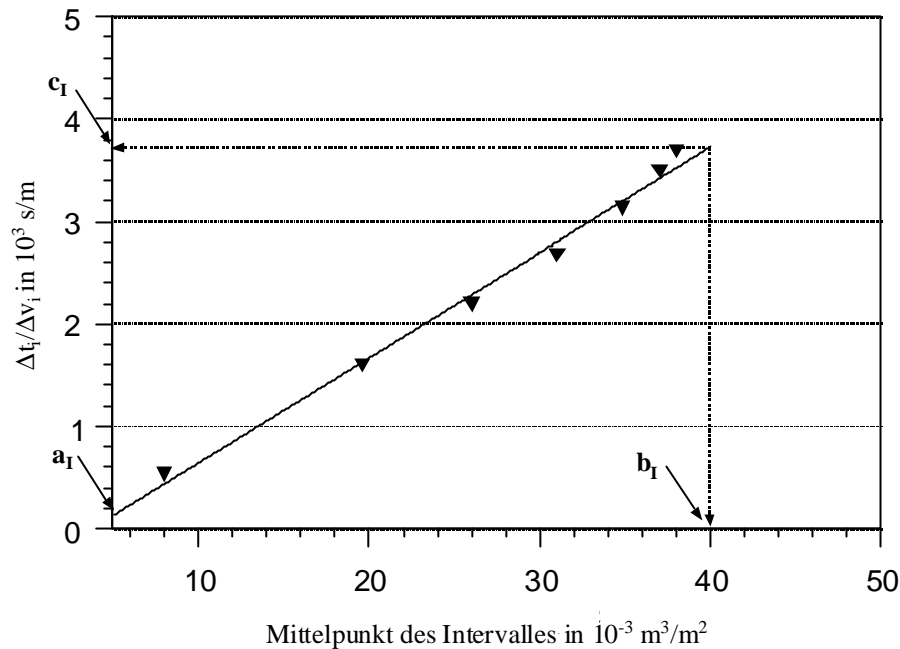


Abb. 12: Filterdiagramm einer Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation

Aus dem Filterdiagramm und der Gleichung 13 kann der Anstieg der Filtergeraden ($\tan \gamma$) ermittelt werden.

$$\tan \gamma = \frac{c_I - a_I}{b_I} \quad (13)$$

4.2.7 Partikelgrößenbestimmung mit Hilfe eines Bildanalyse-Gerätes

Zur Bestimmung der Partikelgrößen der agglomerierten Teilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation wird ein Bildanalyzesystem eingesetzt. Das Bildanalyzesystem besteht aus einem Durchlicht-Mikroskop, einer automatischen Kreuztischsteuerung, einer Schwarz/Weiß-Kamera, einer Bildverarbeitungskarte (AD-Wandler), einem PC und der Bildanalysesoftware (Image C^R). Durch Einsatz verschiedener Objektive kann mit dem Mikroskop ein Größenbereich von ca. 1 - 1000 μm erfaßt werden. Der automatische Kreuztisch fährt über einen softwaregesteuerten Motorantrieb die einzelnen Bildausschnitte an. Mit einer Schwarz/Weiß-Kamera wird die optische Information des Bildausschnittes erfaßt und zu einer Bildverarbeitungskarte weitergeleitet. Diese bildet die Schnittstelle zum PC und sorgt für die Digitalisierung der von der Kamera erfaßten optischen Informationen. Die erhaltenen digitalen Daten bilden die Grundlage für die weitere digitale Bildverarbeitung mit der Bildverarbeitungssoftware Image C^R. Durch die digitale Bildverarbeitung kann eine Aussage zu Materialeigenschaften bzw. zur Anordnung und Verteilung der Einzelpartikel erarbeitet werden. Hierbei können für jedes Einzelobjekt Parameter ermittelt werden, die die Größe, Form, Länge und Helligkeit der Partikel charakterisieren.

4.3 Analytik

Tabelle 9 zeigt die verwendete Messparameter und -prinzipien zur Kontrolle und der Durchführung der Laborextraktreinigung und Ermittlung der Qualitätsmerkmale des Extraktes, der Zwischenprodukte und des gereinigten Extraktes

Tab. 9: Übersicht über die eingesetzte Analytik

Analysenkriterium	Messmethode	Geräte
Trockensubstanzgehalt	Refraktometrie (nach <i>Reinefeld und Schneider, 1983</i>)	Automatisches Tischrefraktometer (0-55%TS) Fa. Schmidt & Haensch GmbH & Co
Saccharosegehalt	Polarimetrie (nach <i>Reinefeld und Schneider, 1983</i>)	Analysenwage: Fa. Sartorius, 1702, Kreispolarmeter: Polartronic Universal, Fa. Schmidt & Haensch GmbH & Co
Alkalität, Acidität und Gesamtkalkgehalt	Titrimetrie (nach <i>Reinefeld und Schneider, 1983</i>)	
pH-Wert	Elektrometrie	Labor-pH-Meter 765 Calimatic, Fa. Knick GmbH & Co, Labor-pH-Meter 824, Fa. Schott- Geräte GmbH
Glucose-, Fructosegehalt	Enzymatik	Testkombination: Fa. Boehringer Mannheim GmbH Spektral-Photometer Unicam 8620 UV- VIS-NIR, Fa. Unicam Analytical Systems
effektive Alkalität	Titrimetrie und Elektrometrie (nach <i>Brieghel-Müller und Brüniche-Olsen 1953</i>)	Labor-pH-Meter CG824, Fa. Schott-Geräte GmbH
Calcium-, Natriumgehalt	Atomabsorptionsspektrometrie	Atommic Absorption Spectrometer 3100, Fa. Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH
Aminosäuregehalt Proteinstickstoff Gesamtstickstoffgehalt	Ionenchromatographie Folin-Bestimmungsmethode Kjeldahl-Bestimmungsmethode	
Gesamtsäuregehalt	Titrimetrie (nach <i>Bohn 1959</i>)	
Pectingehalt	Photometrie in Anlehnung an <i>Hennemann-Liedloff (1955)</i> und <i>Willenberg (1951)</i>	Spektral-Photometer Unicam 8620 UV-VIS- NIR, Fa. Unicam Analytical Systems
Lösungsfarbe	Photometrie bei pH = 7,0, $\lambda = 420 \text{ nm}$ (nach <i>Reinefeld und Schneider, 1983</i>)	Spektral-Photometer 8620 UV-VIS-NIR, Fa. Unicam Analytical Systems
Filtrationskoeffizient	Zeitmessung	Eigenbau mit Messprinzip nach <i>Brieghel-Müller (1940)</i>
Temperatur	Thermoelektrometrie	

4.4 Fehlerbetrachtung

Zur Beurteilung von Messeinrichtungen spielt die Messgenauigkeit eine große Rolle. Der Messfehler eines Gerätes ist nach *Strohrmann (2000)* der Unterschied zwischen dem vom Gerät angezeigten oder ausgegebenen Werte und dem richtigen Wert. Bei der Ermittlung der Inhaltsstoffe der Extrakte ist der auftretende Fehler von der Genauigkeitsklasse des eingesetzten Messgerätes abhängig.

Bei den Extraktreinigungsversuchen entstanden gewisse Fehler, die auf Schwankungen bei der standardisierten Durchführung der Extraktreinigung zurückzuführen sind. Sie traten vor allem bei der genauen Einhaltung der Parameter Temperatur, Zeit und pH-Wert auf. Fehlerquantifizierung:

Temperaturmessung: Die Temperatur wurde bei der Extraktreinigungsversuche mittels eines Thermometers (PT 100) gemessen. Der auftretenden Fehler bei der Temperaturmessung während der Extraktreinigung ist vom Thermometergenauigkeit abhängig. Es wurde eine Temperaturschwankung von lediglich $\pm 0,1$ °C festgestellt, so dass Schwankungen aufgrund der Temperaturführung ausgeschlossen sind.

Zeiteinstellung: Beim Temperieren der Extrakte, beim Übergang von der kalten Hauptkalkung zur heißen Hauptkalkung, und beim Temperieren des Filtrates der 1. Carbonatation vor der 2. Carbonatation ergaben sich unterschiedliche Verweilzeiten. Die Schwankungsbreite betrug hierbei jeweils maximal 2 Minuten. Tabelle 10 zeigt die auftretenden absoluten und relative Fehler für die Zeiteinstellung bei der Extraktreinigung.

Tab. 10: Ermittelte Zeitabweichungen bei der Extraktreinigung

Verfahrenstufe	Zeit (min)		Fehler	
	Sollwert	Istwert	Absolut (Δt)	Relativ $\Delta t/t$ (%)
Vorkalkung	20	20 ± 2	± 2	10,0
Hauptkalkung	20	20 ± 2	± 2	10,0
1. Carbonatation	15	15 ± 2	± 2	13,3
2. Carbonatation	12	12 ± 2	± 2	16,6

pH-Wert: Bestimmte Prozessabschnitte der Extraktreinigung, werden durch pH-Wert-Messung kontrolliert. Es sind vor allem die pH-Wert-Endpunkte der Vorkalkung, der 1. Carbonatation und z. T. der 2. Carbonatation. Die Ermittlung der vorgenannten pH-Wert-

Punkte bei Prozesstemperatur erfolgt anhand eigener pH-Wert-Korrekturkurven (bezogen auf 20 °C). Die auftretenden Fehler sind deshalb systematischen Ursprunges und von den verwendeten selbst ermittelten pH-Wert-Korrekturkurven abhängig. Bei der Bestimmung des optimalen Flockungspunktes wurden deshalb die Proben vor der Ermittlung des pH-Wertes auf 20 °C temperiert.

Bei der manuellen Messung der dynamischen Viskosität des Extraktes mittels eines Kapillar-Viskosimeters (Cannon-Fenske-Routineviskosimeter, Typ-Nr. 51303 und Ubbelohde-Viskosimeter, Typ-Nr. 50103) entstehen gewisse Fehler, die von der Temperatureinstellung, der Zeitmessung und der Genauigkeit der Kapillar-Viskosimeter abhängig ist. Bei der Einstellung der Temperatur wurde ein Thermostat mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ °C verwendet.

Die Durchlaufzeit wurde mittels einer Stoppuhr mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ s gemessen. Der Fehler der Durchlaufzeit der Kapillar-Viskosimeter wurde nach der Korrektionstabelle des Herstellers korrigiert.

5 Fluiddynamisches Verhalten von Extrakten und Filtraten im Extraktreinigungsprozess

Nachstehend werden die fluiddynamischen Kennwerte der im Extraktreinigungsprozess auftretenden Ausgangs- und Zwischenprodukte ermittelt. Da das Viskositätsverhalten in diesen Fabrikationsabschnitten nicht limitierend im Vergleich z. B. zur Verdampfstation oder dem Kochapparat ist, liegen kaum Aussagen zu dieser Problematik vor. Trotzdem sollen spezifische Besonderheiten, insbesondere bei der Verarbeitung unterschiedlicher Extraktqualitäten dargestellt werden.

5.1 Extraktviskosität

Da in der Literatur keine aktuellen Messdaten vorliegen, erfolgte zunächst bei den Untersuchungen die Annahme eines NEWTON-Verhaltens der Extrakte. Die eingesetzten Proben zur Ermittlung der Viskositäten wurden aus großtechnischen Anlagen (Werke A, B, C, D und E) und aus dem Technikum des Berliner Zuckerinstitut entnommen. Zur Ermittlung des fluiddynamischen Verhaltens des Extraktes und der Reproduzierbarkeit des Ergebnisses wurden zunächst die Extrakte unterschiedlicher Werke der Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt und der Einfluss der Kampagnedauer und des Jahrganges ermittelt. Normalerweise ist das Viskositätsverhalten von Lösungen (auch kolloidalen Lösungen) primär vom Trockensubstanzgehalt und von der Temperatur abhängig. Im Zuckerproduktionsprozess müssen zusätzlich die nachfolgend dargestellten Abhängigkeiten beachtet werden. Die Untersuchungen wurden in Betriebsversuchen ausschließlich mittels Kapillarviskosimetrie durchgeführt (Dreifachbestimmung). Durch den Einsatz von Messkapillaren kann eventuell vorliegendes nicht-Newtonsches Fließverhalten nicht detektiert werden. Messbedingt werden „dynamische Viskositäten“ ausgewiesen und korreliert, die aber als Orientierungswerte Verwendung finden können.

5.1.1 Einfluss der Kampagnedauer auf die Extraktviskosität

Um den Einfluss der Kampagnedauer auf die Viskosität des Extraktes festzustellen, wurde im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“ in regelmäßigen Zeitabständen die Viskosität des Extraktes mittels Kapillar-Viskosimeter ermittelt. Darüber hinaus wurde die Zusammensetzung der Extrakte insbesondere bezüglich des Gehaltes an hochmolekularen Bestandteile (wie Pectin und Gesamtstickstoff) untersucht. Abbildung 13 zeigt die ermittelte Extraktviskosität im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“ in Abhängigkeit von der Temperatur im technologisch relevanten Bereich.

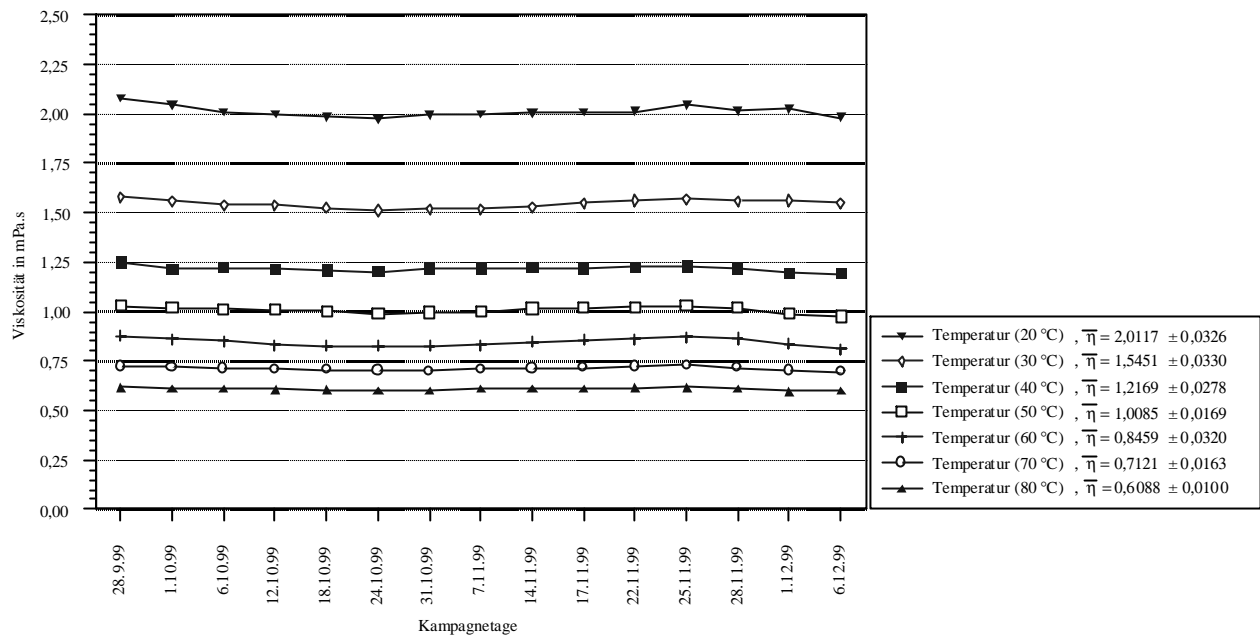


Abb. 13: Die Extraktviskosität im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“

Aus der Abbildung 13 kann festgestellt werden, dass im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“ keine wesentliche Viskositätsänderungen des Extraktes aufgetreten ist. Diese Aussage stimmt mit den analytischen Ergebnissen des Pectingehaltes und des Gesamtstickstoffgehaltes der Extrakte in der Abbildung 14 überein.

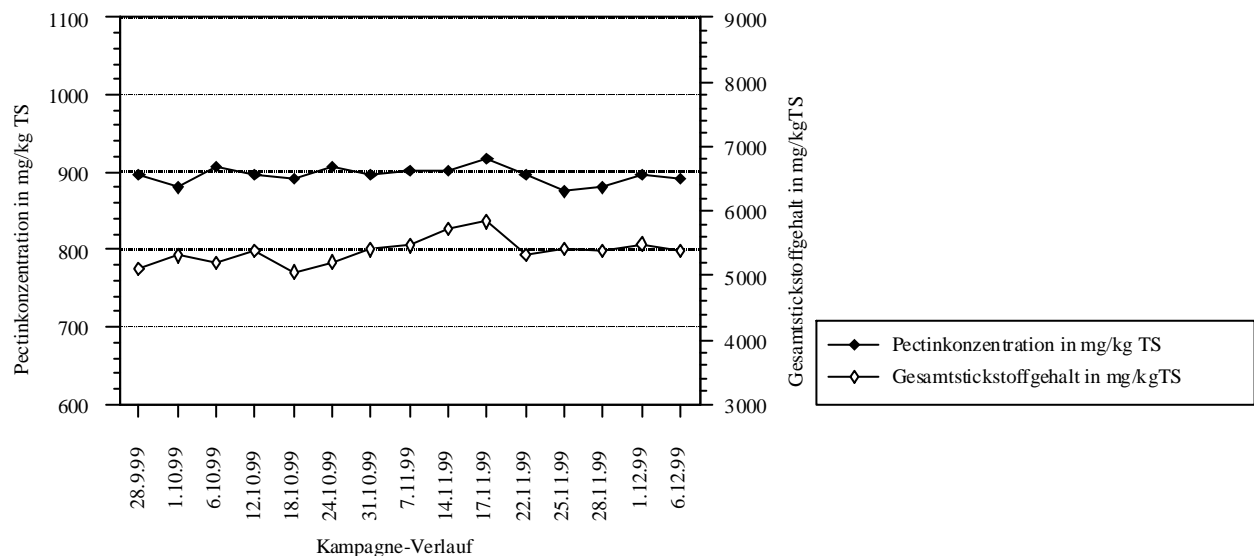


Abb. 14: Pectin- und Gesamt-N-Gehalt im Extrakt während der Kampagne 1999 im „Werk A“

5.1.2 Einfluss von Standort und Jahrgang auf die Extraktviskosität

Um den Einfluss der Rübenqualität und der Extraktionsbedingungen auf die Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation unterschiedlicher Werke festzustellen, wurden in der Kampagne 2000 in den Werken A, B, C, D und E die dynamische Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation ermittelt. Darüber hinaus wurde die

Zusammensetzung der Extrakte und des Filtrates der 1. Carbonation insbesondere bezüglich des Gehaltes an hochmolekularen Bestandteilen (wie Pectin und Gesamtstickstoff) untersucht. Die Tabellen 40 und 41 (siehe Anhang) enthalten die Analysenergebnisse der Extrakte und der Filtrate der 1. Carbonation in der Kampagne 2000. Abbildung 15 zeigt die ermittelte Extraktviskosität in der Kampagne 2000 in den genannten Werken und während der Kampagnen 1999 und 2001 im Werk A.

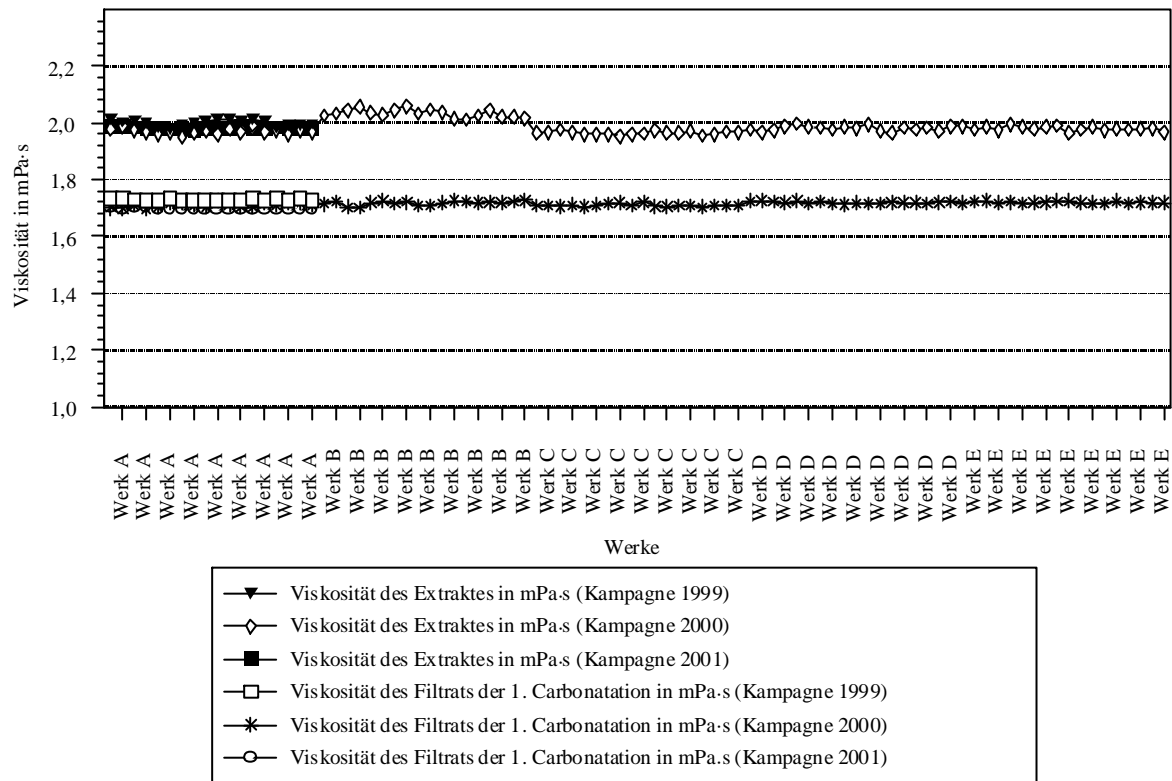


Abb. 15: Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonation unterschiedlicher Werke ($\vartheta = 20\text{ °C}$; $w_{TS} = 17\text{ \%}$)

Aus der Auswertung der ermittelten Viskositätswerte (bei einem Trockensubstanzgehalt von 17 % und einer Temperatur von 20 °C) unterschiedlicher Werke ergibt sich ein Mittelwert der Extraktviskosität von 1,9859 mPa·s und des Filtrates der 1. Carbonation von 1,7155 mPa·s (Tabelle 42 und 43 im Anhang). Die Standardabweichung beträgt 0,0260 mPa·s (Extrakt) und 0,0066 mPa·s (Filtrat der 1. Carbonation). Die niedrige Standardabweichung der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation zeigt die hohe Güte der Extraktreinigung zur Entfernung der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes. Hierbei wurde in der Kampagne 2000 in den genannten Werken eine Viskositätsabnahme zwischen der Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonation von 0,2704 mPa·s (Extraktviskosität von 1,9859 mPa·s und Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation von 1,7155 mPa·s) festgestellt. Abbildung 16 zeigt die analytischen Ergebnisse des Gehaltes an Pectin und an Gesamtstickstoff der Extrakte der genannten Werke.

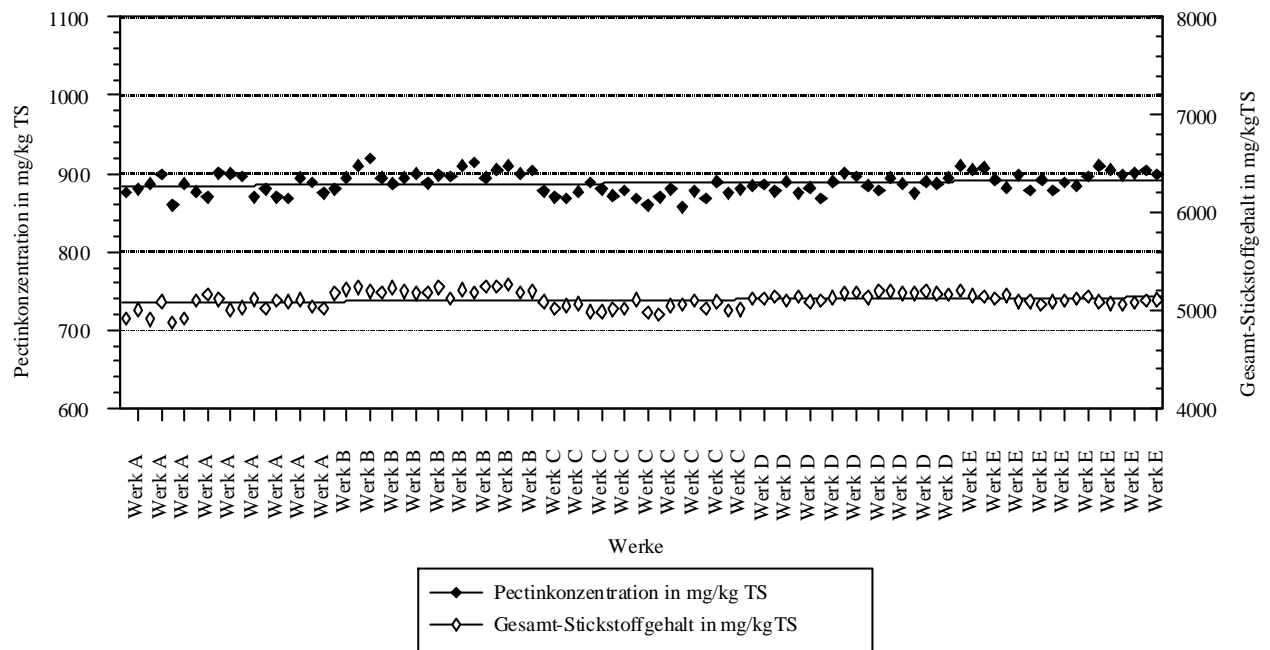


Abb. 16: Pectingehalt und Gesamtstickstoffgehalt des Extraktes in unterschiedlichen Werken
(Kampagne 2000)

Darüber hinaus kann aus der Abbildung 15 festgestellt werden, dass in den unterschiedlichen Werken keine wesentlichen Qualitätsänderungen des Extraktes bezüglich viskositätsbeeinflussender hochmolekularer Bestandteile des Extraktes aufgetreten sind. Diese Beobachtung stimmt mit den analytischen Ergebnisse des Pectingehaltes und des Gesamtstickstoffgehaltes der Extrakte aus den genannten Werken in der Abbildung 16 überein.

5.1.3 Einfluss von Temperatur und Trockensubstanz auf die Extraktviskosität

Zur Ermittlung der dynamischen Viskosität wurde ein Extrakt nach der Filtration (mit dem gleichen Trockensubstanzgehalt vor und nach der Filtration) auf die jeweilige Temperatur temperiert. Diese wurde dann mit Hilfe eines Kapillar-Viskosimeters (Ubbelohde-Viskosimeter 50103/ 0c) in einem Temperaturbereich von 0- 80 °C ($\Delta T = 10$ K) und einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % (in 1 %-Schritten) gemessen. Tabelle 44 (siehe Anhang) enthält die Analysenergebnisse der Zusammensetzung des Extraktes aus dem Zuckerinstitut und aus einer großtechnischen Anlage. In Tabelle 45 (siehe Anhang) sind die ermittelten Viskositätswerte enthalten. Abbildung 17 zeigt die ermittelten Viskositätswerte des Extraktes (Mittelwert der dreifache Bestimmung) im Vergleich zu der Viskosität des reinen Wassers (Barrow 1977, Bohl 1984 und Bubnik et al. 1995). Gewählt wurde eine logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion des Kehrwertes der Temperatur.

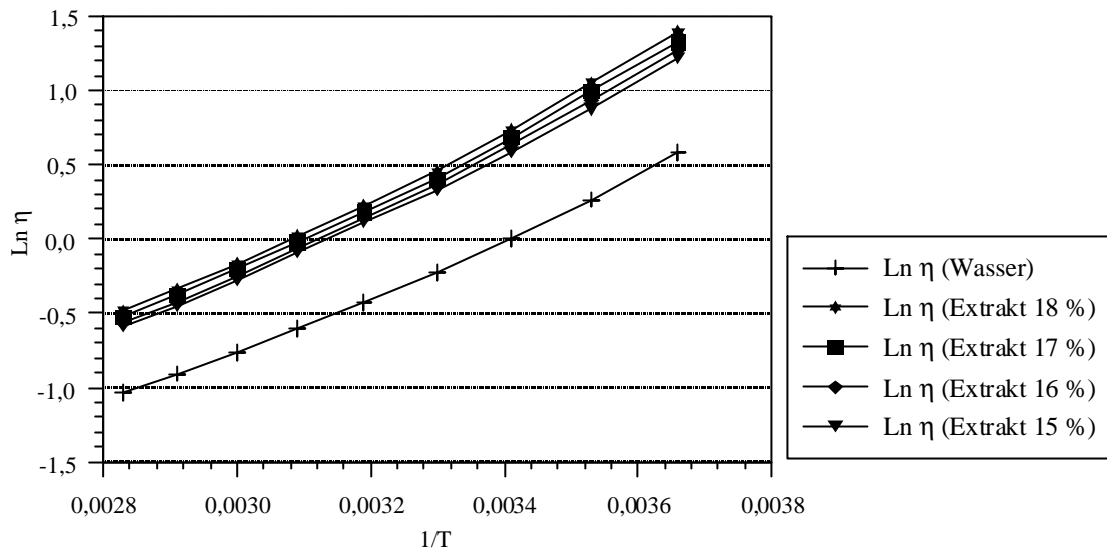


Abb. 17: Vergleich der Extraktviskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzgehalten mit der Viskosität des reinen Wassers

Wie aus der Abbildung 17 zu ergeben ist, weist die Extraktviskosität im untersuchtem Temperatur- und Trockensubstanzbereich keine eindeutige exponentiellen Abhängigkeit von $1/T$ auf ($r = 0,9990$).

Dieser Erkenntnisstand ist für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von technischen und reinen Saccharoselösungen nicht neu. Entsprechend bessere Korrelation werden erhalten, wenn Gleichungen von PITOUT (Klassisch) bzw. *Schmidt et al. (2000)* und *Schmidt (2000)* mit zweifacher \ln -Funktion-Anwendung angewandelt werden. In der zuletzt genannten Entwicklung kann für die Viskosität in einem weiten Temperatur- und Trockensubstanzbereich ($> 50\%$ TS) sowie der Reinheit das Viskositätsverhalten mit Hilfe einer zugeschnittenen Zahlenwertgleichung berechnet werden. Da für Extrakt bezüglich des Trockensubstanzgehaltes nur 3 % Differenzspanne relevant sind, wird auf eigene Ansätze zur mathematischen Beschreibung zurück gegriffen. Abbildung 18 zeigt die dreidimensionale Darstellung des Einflusses der Temperatur und des Trockensubstanzgehaltes auf die Viskosität des Extraktes aus der technischen Anlage in einem Temperaturbereich von 0-80 °C ($\Delta T = 10$ K) und einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % (in 1 %-Schritten).

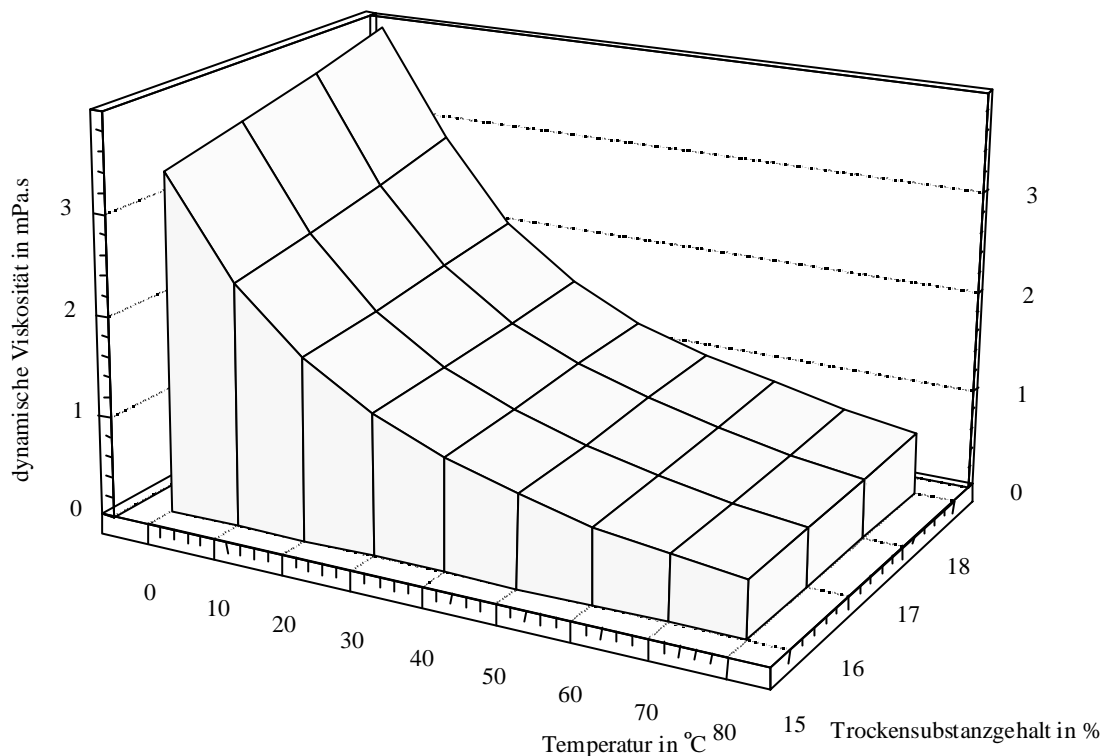


Abb. 18: Einfluss der Temperatur und des Trockensubstanzgehaltes auf die Extraktviskosität

Aufgrund des als gering anzusehenden Trockensubstanzgehaltesintervalls wird bei dem festgestellten hohen $r = 0,9995$ davon abgesehen, mit einer komplizierter zu handelnden e-Funktion zu arbeiten und dem besserer handhabbaren Ansatz nach Gleichung 14 der Vorrang eingeräumt. Tabelle 11 gibt als zugeschnittene Zahlenwertgleichung die notwendigen Konstanten an, die zur Berechnung des Einflusses der Temperatur und des Trockensubstanzgehaltes auf die Viskosität des Extraktes verwendet werden können.

$$\eta_{Ex} = a_1 + b_1 \cdot \vartheta^{c_1} \quad (14)$$

Tab. 11: Konstanten zur Berechnung der Extraktviskosität in einem Temperaturbereich von 10 - 80 °C ($r = 0,9995$)

w _{TS} in g/100 g Einheiten	Konstante		
	a ₁ mPa·s	b ₁ mPa·s/K	c ₁ -
15	-12,9413	17,7541	-0,0630
16	-7,3295	12,7408	-0,1098
17	-6,5856	12,4443	-0,1264
18	-4,6246	11,2747	-0,1755

5.1.4 Vergleich der dynamischen Viskosität des Extraktes und der reinen Saccharoselösung

Die Differenz zwischen der Viskosität der reinen Saccharoselösungen *Bubnik et al. (1995)* und der Viskosität des Extraktes bei gleichen Trockensubstanzgehalten und Temperaturen zeigt den Einfluss der hochmolekularen Nichtsaccharosestoffe. Abbildung 19 und Tabelle 12 zeigen das Verhalten der dynamischen Viskosität des Extraktes im Vergleich mit der

Viskosität der reinen Saccharoselösung *Bubnik et al. (1995)* (Trockensubstanzgehalt von 15 - 18 % bei 20 °C).

Tab. 12: Viskosität des Extraktes und der reinen Saccharoselösung

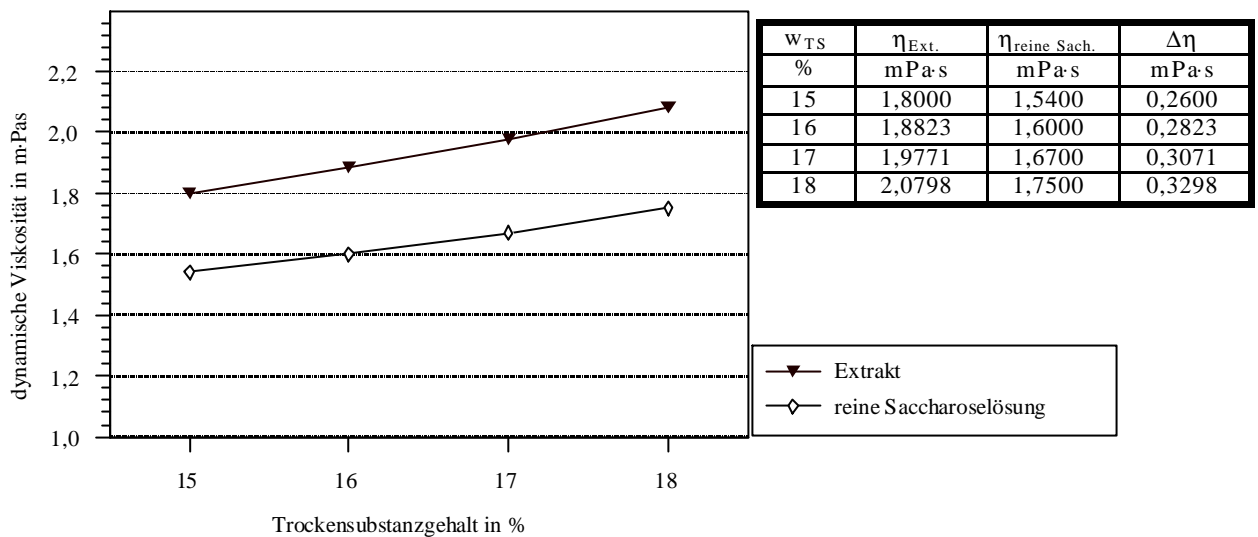


Abb. 19: Vergleich zwischen der Viskosität des Extraktes und der reinen Saccharoselösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 15 - 18 % bei 20 °C

Aus der Abbildung 19 kann der viskositätserhöhende Einfluss der hochmolekularen Nichtsaccharosestoffe des Extraktes auf die dynamische Viskosität des Extraktes ermittelt werden. Die Differenz beträgt 0,26 mPa·s und ist damit ca. 17 % höher als der Wert der reinen Saccharoselösung bei einem Trockensubstanzgehalt von 15 %. Bei einem Trockensubstanzgehalt von 18 % liegt die Differenz mit 0,33 mPa·s um 19 % höher als der Wert der reinen Saccharoselösung. Mit steigendem Trockensubstanzgehalt (Tabelle 12) wird eine Zunahme der Viskositätsdifferenz zwischen Extrakte und reiner Saccharoselösung festgestellt. Weiter wird mit steigender Extrakttemperatur eine Abnahme der Viskositätsdifferenzen zwischen der Viskosität des Extraktes (Tabelle 45 siehe Anhang) und der reinen Saccharoselösung (*Bubnik et al. 1995*) beobachtet. Diese liegen im untersuchten Trockensubstanzbereich (von 15 - 18 %) zwischen 0,09 mPa·s pro TS-Einheit bei 20 °C und 0,02 mPa·s pro TS-Einheit bei 80 °C. Das kann durch eine thermisch indizierte Strukturierung der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes bei höherer Extrakttemperatur begründet werden.

5.1.5 Einfluss von Pectin und Dextran auf die Extraktviskosität

Die im Extrakt vorkommenden Hydrokolloide wie Pectinstoffe und Dextran haben einen großen Einfluss auf die Viskosität des Extraktes. In der folgenden Untersuchungsreihe wurden Rübenpectin und Dextran in drei Dosiermengen von 1 g/l, 2 g/l und 3 g/l zu einem filtrierten Extrakt aus der technischen Anlage zugesetzt, um definiert ihren Einfluss auf die Viskosität des Extraktes ermitteln zu können.

5.1.5.1 Einfluss von Pectin auf die Extraktviskosität

Zur Ermittlung des Einflusses von Pectin auf die Viskosität des Extraktes wurden Rübenpectin (Molekulargewicht ca. 50000 - 70000 g/mol) der Fa. Herkules in drei Dosiermengen (1 g, 2 g und 3 g/l) zu einem filtrierten Extrakt mit einem Trockensubstanzgehalt von 17 % aus der technischen Anlage zugesetzt. Der eingesetzte Extrakt wurde dann auf die jeweilige Temperatur (von 20 - 80 °C mit $\Delta T = 10$ K) temperiert und anschließend die Viskosität mit Hilfe eines Kapillar-Viskosimeters (Ubbelohde-Viskosimeter, Typ-Nr. 50103) gemessen. Tabelle 46 (siehe Anhang) enthält die ermittelte dynamische Viskosität des Extraktes im genannten Temperaturbereich. Abbildung 20 zeigt den Einfluss der Pectinzugabe (1 g/l, 2 g/l und 3 g/l) auf die Viskosität des Extraktes im Vergleich mit der Viskosität des reinen Wassers (*Barrow 1977, Bohl 1984 und Bubnik et al. 1995*).

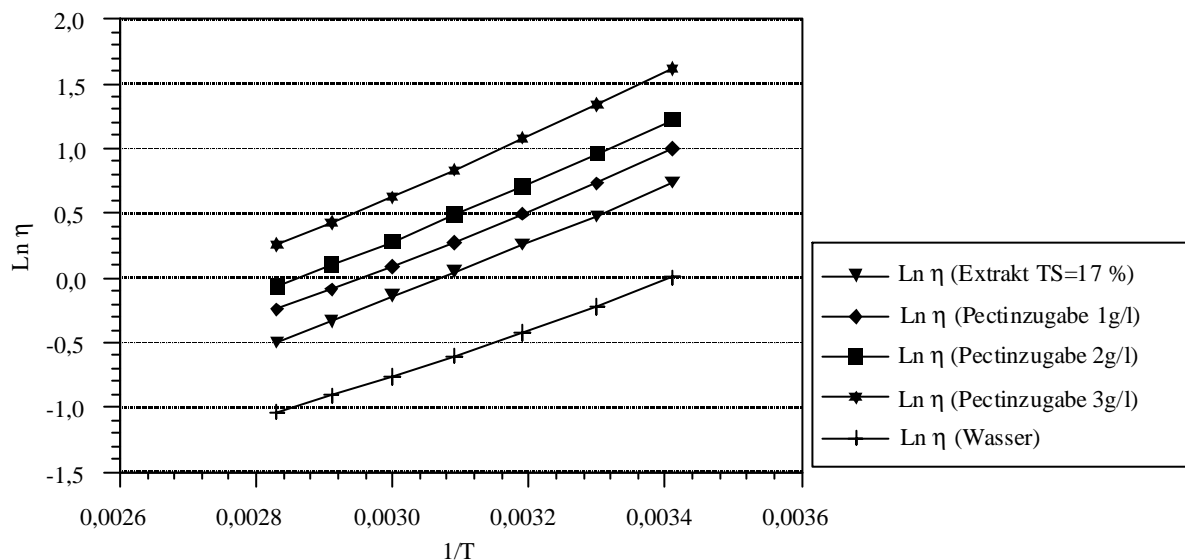


Abb. 20: Viskosität des Rübenextraktes bei unterschiedlichen Temperaturen und nach der Pectinzugabe von 1 - 3 g/l (in 1 g/l-Schritten)

Wie man in der Abbildung 20 sehen kann, weist die Extraktviskosität im ermittelten Temperatur- und Trockensubstanzbereich annähernd eine exponentielle Abhängigkeit auf. Abbildung 21 zeigt den Einfluss der Pectinzugabe auf die Viskosität des Extraktes ($w_{TS} = 17$ %) aus der technischen Anlage in einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C ($\Delta T = 10$ K).

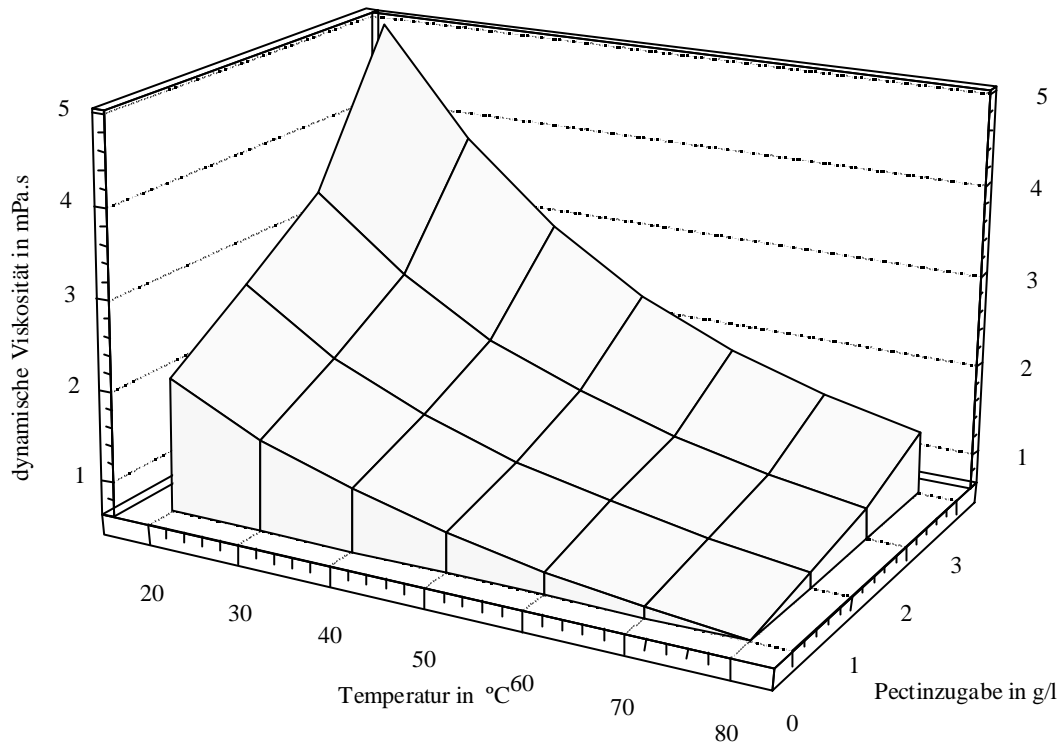


Abb. 21: Einfluss der Pectinzugabe auf die Extraktviskosität in einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C

Aus der Abbildung 21 kann man eine Viskositätszunahme des Extraktes von ca. 0,78 mPa·s (1 g/l Pectinzugabe) bei 20 °C bis ca. 0,17 mPa·s (1 g/l Pectinzugabe) bei 80 °C feststellen. Aus der mathematischen Auswertung der Abbildung 21 kann der Einfluss einer Pectinzugabe bis 3 g/l auf die Viskosität des Extraktes im Temperaturbereich von 20 - 80 °C mit einem Korrelationskoeffizient von $r = 0,9999$ quantifiziert werden (Gleichung 15). Tabelle 13 enthält die notwendigen Konstanten zur Berechnung des Einflusses der Temperatur und des Pectingehalts (bis zu einer Pectinzugabe von 3 g/l) auf die Viskosität des Extraktes.

$$\eta_{\text{Ex}} = a_2 + b_2 \cdot \vartheta^{c_2} \quad (15)$$

Tab. 13: Einflusses der Pectinzugabe auf die Viskosität des Extraktes ($20 \leq \vartheta \leq 80$ °C)

Pectinzugabe in g/l	Konstante		
	a_2	b_2	c_2
Einheiten	mPa·s	mPa·s/K	-
1	-2,754	13,4368	-0,3100
2	-2,6245	19,1040	-0,3853
3	-5,8556	23,1551	-0,2742

5.1.5.2 Einfluss von Dextran auf die Extraktviskosität

Bei der Ermittlung des Einflusses der Dextransugabe auf die Viskosität des Extraktes wurden zu einem filtrierten Extrakt ($w_{TS} = 17\%$) aus der großtechnischen Anlage unterschiedliche Mengen von Dextran (1 g/l und 2 g/l und 3 g/l) mit einem Molekulargewicht von $5 - 40 \cdot 10^6$ g/mol (aus *Leuconostoc mesenteroides*; Fa. Sigma) zugesetzt. Der Extrakt wurde dann auf die jeweilige Temperatur von 20 - 80 °C ($\Delta T = 10$ K) temperiert und mit Hilfe der Kappilar-Viskosimeter gemessen (Dreifachbestimmung). Tabelle 47 (siehe Anhang) zeigt die ermittelten Viskositätswerte. Abbildung 22 enthält den Einfluss der Dextransugabe (1 g/l, 2 g/l und 3 g/l) auf die Viskosität des Extraktes (technischen Anlage) im untersuchten Temperaturbereich im Vergleich mit der Viskosität des reinen Wassers (Barrow 1977, Bohl 1984 und Bubnik et al. 1995).

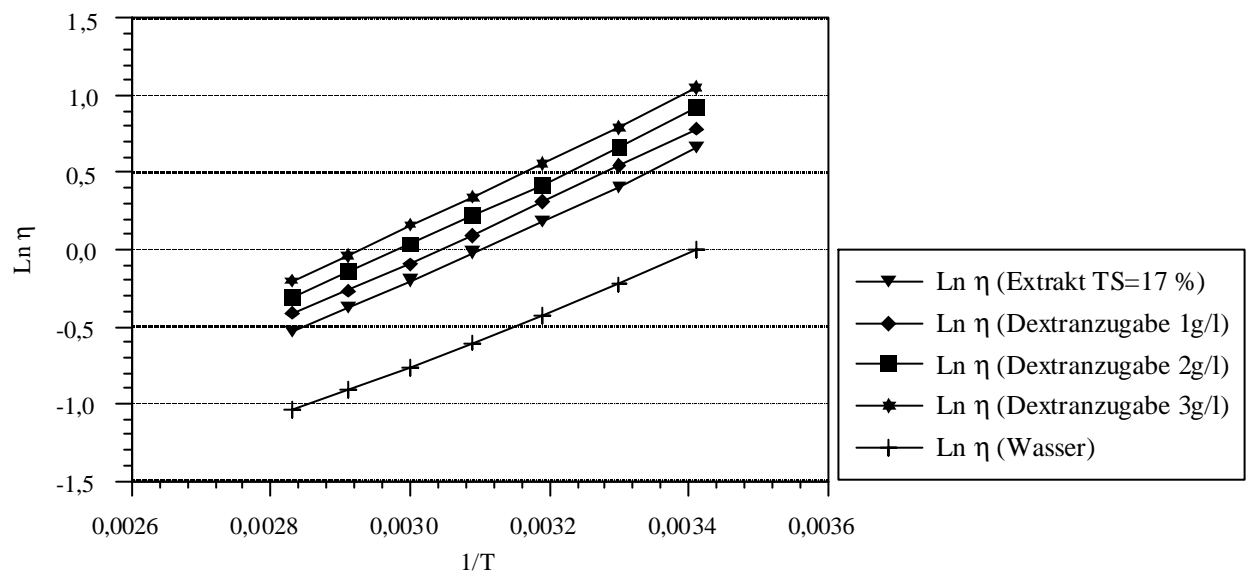


Abb. 22: Viskositätswerte des Rübenextraktes mit unterschiedlichen Temperaturen und Dextransugabe von 1 - 3 g/l (in 1 g/l-Schritten)

Wie man in der Abbildung 22 sehen kann, weist die Extraktviskosität im ermittelten Temperatur- und Trockensubstanzbereich mit guter Näherung eine exponentielle Abhängigkeit auf. Abbildung 23 zeigt den Einfluss der Dextransugabe und des Trockensubstanzgehaltes auf die Viskosität des Extraktes im einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C ($\Delta T = 10$ K).

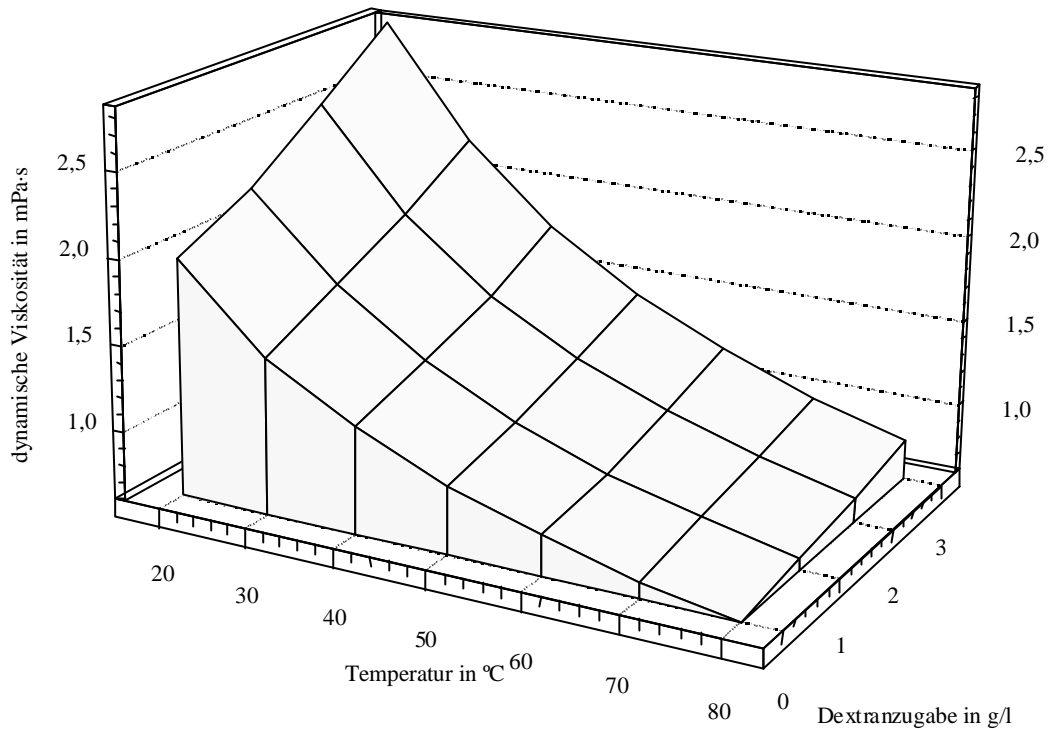


Abb. 23: Einfluss der Dextranzugabe auf die Extraktviskosität im Temperaturbereich von 20 - 80 °C

Mit Gleichung 16 kann analog Gleichung 15 das Viskositätsverhalten des Extraktes bei Dextranzugabe im Temperaturbereich von 20 – 80 °C bei Unterstellung eines Newtonschen Fließverhaltens berechnet werden ($r = 0,9995$). Tabelle 14 zeigt die notwendigen Konstanten zur Berechnung des Einflusses der Temperatur und des Dextrangehaltes (bis zu einer Dextranzugabe von 3 g/l) auf die Viskosität des Extraktes.

$$\eta_{\text{Ex}} = a_3 + b_3 \cdot \vartheta^{c_3} \quad (16)$$

Tab. 14: Einflusses der Dextranzugabe auf die Viskosität des Extraktes ($20 \leq \vartheta \leq 80 \text{ °C}$)

Dextranzugabe in g/l	Konstante		
	a_3	b_3	c_3
Einheiten	mPa·s	mPa·s/K	1/K
1	-3,3299	11,3096	-0,2387
2	-2,5945	13,0724	-0,3129
3	-3,9570	14,8581	-0,2596

5.1.6 Grenzviskositätsbestimmung des Extraktes und reine Saccharoselösung mit Dextran- und Pectinzusatz

Zur Ermittlung der Grenzviskositätsbestimmung des Extraktes und der reinen Saccharoselösung mit Pectin- und Dextranzusatz nach dem Staudinger-Index wurden in einem Extrakt (großtechnischen Anlage) und in reinen Saccharoselösung mit gleichem Trockensubstanzgehalt von 17 % eine Pectin- bzw. Dextranmenge von 1 – 3 g/l (in 1 g-Schritten) zugesetzt. Die eingesetzte Lösungen wurden dann auf eine Temperatur von 60 °C temperiert und anschließend die Viskosität mit Hilfe eines Kapillar-Viskosimeters (Ubbelohde-Viskosimeter, Typ-Nr. 50103) gemessen. Tabelle 15 zeigt die Messprotokolle zur

Grenzviskositätsbestimmung nach dem Staudinger-Index von reiner Saccharoselösung und einem Extrakt (großtechnischen Anlage) mit einem Trockensubstanzgehalt von 17 % und einer Temperatur von 60 °C.

Tab. 15: Messprotokoll zur Grenzviskositätsbestimmung nach dem Staudinger-Index

Komponenten	c (%)	c (g/l)	Auslaufzeit (s)	η_{Rel}	$\eta_{\text{Spez.}}$	$\eta_{\text{Spez.}}/c$ (l/g)	$\eta_{\text{Spez.}}/c$ (l/kg)
Reine Saccharoselösung mit Pectinzusatz	0,1	1	273	1,276	0,276	0,276	276
Reine Saccharoselösung mit Pectinzusatz	0,2	2	350	1,635	0,635	0,317	317
Reine Saccharoselösung mit Pectinzusatz	0,3	3	445	2,080	1,080	0,360	360
Reine Saccharoselösung mit Dextranzusatz	0,1	1	242	1,131	0,131	0,131	131
Reine Saccharoselösung mit Dextranzusatz	0,2	2	278	1,299	0,299	0,150	150
Reine Saccharoselösung mit Dextranzusatz	0,3	3	320	1,495	0,495	0,165	165
Reine Saccharoselösung	Keine	0	214	-	-	-	-
Extrakt mit Pectinzusatz	0,1	1	306	1,254	0,254	0,254	254
Extrakt mit Pectinzusatz	0,2	2	391	1,602	0,602	0,301	301
Extrakt mit Pectinzusatz	0,3	3	492	2,016	1,016	0,339	339
Extrakt mit Dextranzusatz	0,1	1	270	1,107	0,107	0,107	107
Extrakt mit Dextranzusatz	0,2	2	306	1,254	0,254	0,127	127
Extrakt mit Dextranzusatz	0,3	3	349	1,430	0,430	0,143	143
Extrakt	Keine	0	244	-	-	-	-

Aus der Gegenüberstellung der spezifische Viskosität (in l/kg) und Pectin- bzw. Dextrankonzentration (g/l) im Extrakt und in der reinen Saccharoselösung kann die Grenzviskosität ermittelt werden. Abbildung 24 und Tabelle 16 zeigen der Diagramm zur Bestimmung der Grenzviskosität und die ermittelten Grenzviskositäten.

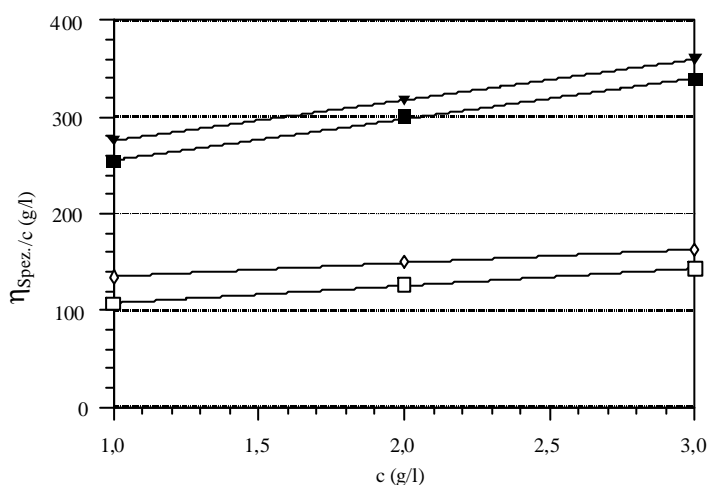


Abb. 24: Diagramm zur Ermittlung der Grenzviskosität

Tab. 16: Ermittelter Staudinger-Index

Probe	Staudinger-Index
	l/kg
Reine Saccharoselösung mit Pectinzusatz	234
Reine Saccharoselösung mit Dextranzusatz	116
Extrakt mit Pectinzusatz	213
Extrakt mit Dextranzusatz	91

- ▼ Reine Saccharoselösung mit dem Pectinzusatz
- ◇ Reine Saccharoselösung mit dem Dextranzusatz
- Extrakt mit dem Pectinzusatz
- Extrakt mit dem Dextranzusatz

Wie aus der Tabelle 16 und Abbildung 24 gesehen werden kann, bewirkt Dextran einen geringeren Einfluss auf die Fluidviskosität im Vergleich mit Pectin. Diese Messung belegt noch mal eindeutig, dass Pectin die eigentliche viskositäts erhöhende Substanz im Vergleich mit Dextran ist. Aus der Ermittlung der Grenzviskosität und aus der Untersuchung des Einflusses des Pectin- bzw. Dextranzusatzes auf die Viskosität des Extraktes (großtechnische Anlage) und auf reine Saccharoselösung kann festgestellt werden, dass Pectin (Molekulargewicht von ca. 50000 - 70000 g/mol) im Vergleich mit Dextran (Molekulargewicht von ca. $5 - 40 \cdot 10^6$ g/mol) einen größeren Einfluss auf die Viskosität bewirkt. Die größere Wirkung von Pectin auf die Fluidviskosität trotz kleiner

Molekulargewicht von Pectin im Vergleich zu Dextran wird infolge der unterschiedlichen Struktur (Form, Gestalt, hydrodynamischer Durchmesser und effektives Volumen d. h. gestreckte oder verzweigte Form) und Wechselwirkungseigenschaften der genannten Komponenten hervorgerufen.

5.2 Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzgehalten

Die eingesetzten Filtrate der 1. Carbonatation zur Ermittlung der Viskosität wurde aus einer großtechnischen Anlage „Werk A“ entnommen. Tabelle 48 (siehe Anhang) enthält die Analyseergebnisse der Zusammensetzung des Filtrates der 1. Carbonatation aus dem Zuckerinstitut und aus der großtechnischen Anlage. Zur Ermittlung der dynamischen Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation in Abhängigkeit von Temperatur und Trockensubstanzgehalt wurde das Filtrat der 1. Carbonatation nach der Filtration (mit dem gleichen Trockensubstanzgehalt vor und nach der Filtration) auf die notwendige Messtemperatur erwärmt. Es wurde dann mittels eines Kapillar-Viskosimeters (Ubbelohde-Viskosimeter 50103/ 0c) im genanntem Temperatur- und Trockensubstanzbereich gemessen. Tabelle 49 (siehe Anhang) enthält die ermittelten Viskositätswerte. Abbildung 25 zeigt das ermittelte Viskositätsverhalten des Filtrates der 1. Carbonatation im Vergleich mit der Viskosität des reinen Wassers (*Barrow 1977, Bohl 1984 und Bubnik et al. 1995*).

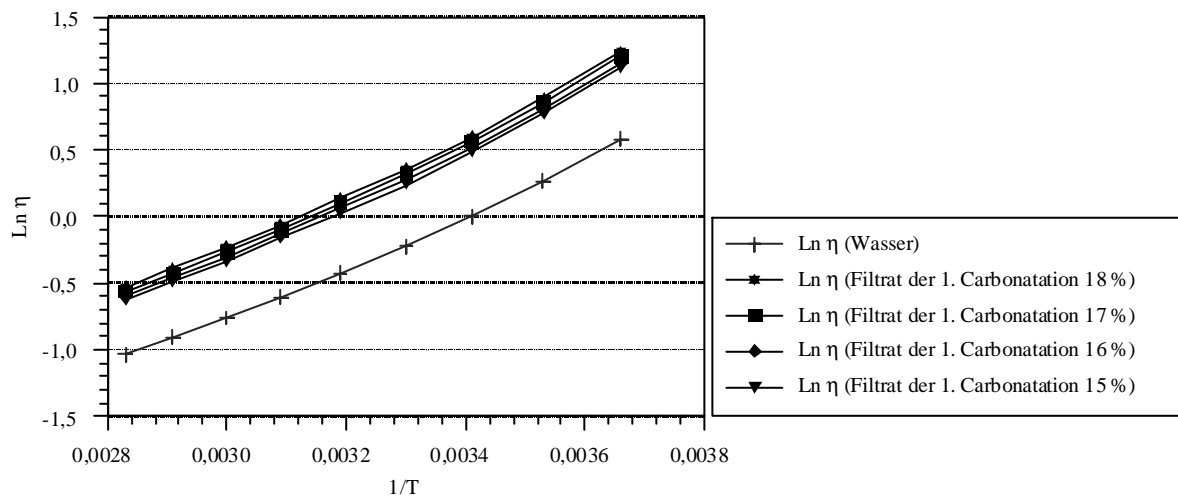


Abb. 25: Vergleich der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation in Abhängigkeit von Temperatur und Trockensubstanzgehalt

Abbildung 26 zeigt die dreidimensionale Darstellung des Einflusses der Temperatur und des Trockensubstanzgehaltes auf die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation aus der technischen Anlage in einem Temperaturbereich von 0 – 80 °C ($\Delta T = 10$ K) und einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % (in 1 %-Schritten).

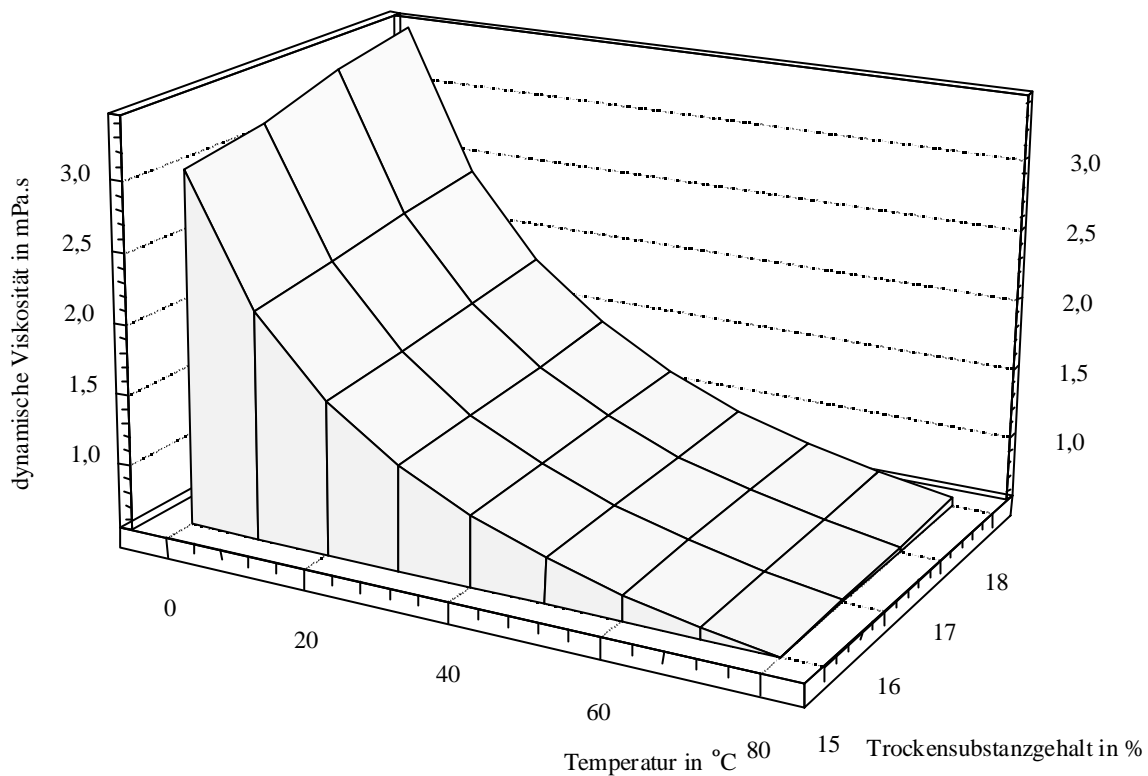


Abb. 26: Einfluss der Temperatur und des Trockensubstanzgehaltes auf die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation

Die mathematische Auswertung der Abbildung 26 (nach Gleichung 17) zeigt den Zusammenhang zwischen der dynamischen Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Trockensubstanzgehalt (mit einem Korrelationskoeffizient von $r = 0,9990$). Tabelle 17 zeigt die Konstanten, die zur Berechnung des Einflusses der genannten Parameter (die Temperatur und der Trockensubstanzgehalt) auf die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation verwendet werden.

$$\eta_{\text{Düsl}} = a_4 + b_4 \cdot \vartheta^{c_4} \quad (17)$$

Tab. 17: Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation ($20 \leq \vartheta \leq 80 \text{ °C}$)

w _{TS} in g/100 g	Konstante		
	a ₄	b ₄	c ₄
Einheiten	mPa·s	mPa·s/K	-
15	-14,0702	18,2791	-0,0516
16	-1,9438	8,2393	-0,2736
17	-2,1410	8,6489	-0,3658
18	-2,0836	8,9649	-0,2770

5.2.1 Vergleich der Viskosität der reinen Saccharoselösung und des Filtrates der 1. Carbonatation

Geht man davon aus, dass während der Extraktreinigung ein großer Teil der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes entfernt wurde, wird die Viskositätsdifferenz zwischen dem Filtrat der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung durch restliche hochmolekulare Nichtsaccharosestoffe im Filtrat der 1. Carbonatation verursacht. Abbildung 27 und Tabelle 18 zeigen einen Vergleich zwischen der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung im Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % und bei einer Temperatur von 80 °C.

Tab. 18: Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung

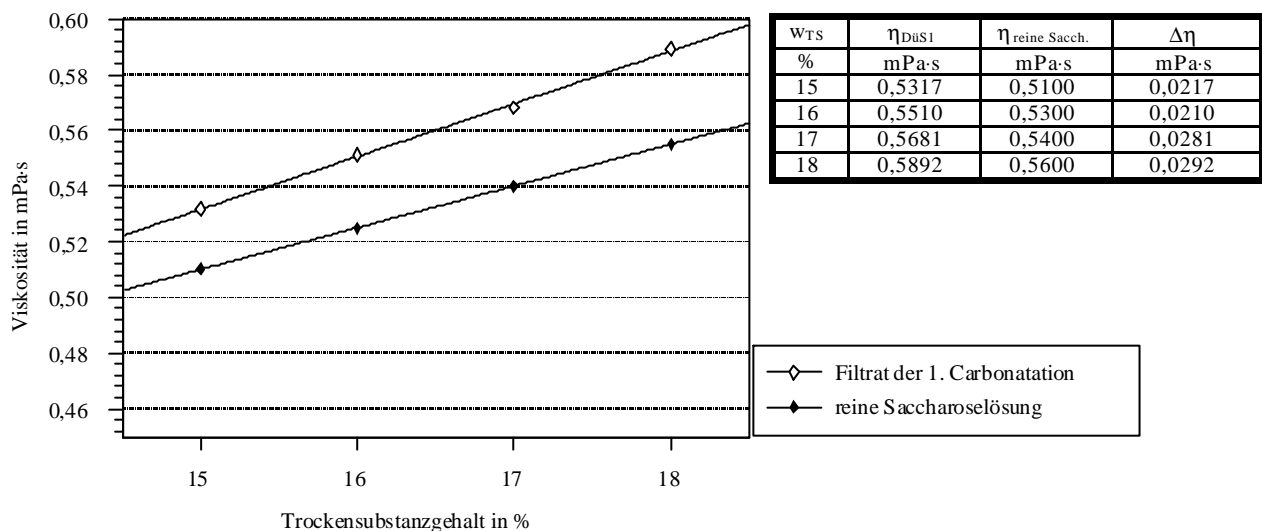


Abb. 27: Vergleich der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung in einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % bei 80 °C

Aus der Abbildung 27 und Tabelle 18 kann eine Viskositätserhöhung zwischen dem Filtrat der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung von ca. 0,02 mPa·s (ca. 4%) bei einem Trockensubstanzgehalt von 15 % und ca. 0,03 mPa·s (ca. 5 %) bei einem Trockensubstanzgehalt von 18 % festgestellt werden. Der Viskositätsdifferenz zwischen dem Filtrat der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung ist nach Tabelle 18 von der Trockensubstanz abhängig und nimmt mit steigendem Trockensubstanzgehalt zu. Die geringen Unterschiede weisen die Effektivität des Extraktreinigungsschrittes nach.

5.2.2 Vergleich der Viskosität der reinen Saccharoselösung, des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation

Aus dem Vergleich zwischen der dynamischen Viskosität des Extraktes, des Filtrates der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung kann man den Einfluss der

Extraktreinigung auf die Entfernung der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes bedingt feststellen. Abbildung 28 und Tabelle 19 zeigen die Gegenüberstellung der dynamischen Viskositäten des Extraktes, des Filtrates der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung (Bubnik et al. 1995) im einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % bei 80 °C.

Tab. 19: Viskosität des Extraktes, des Filtrates der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung

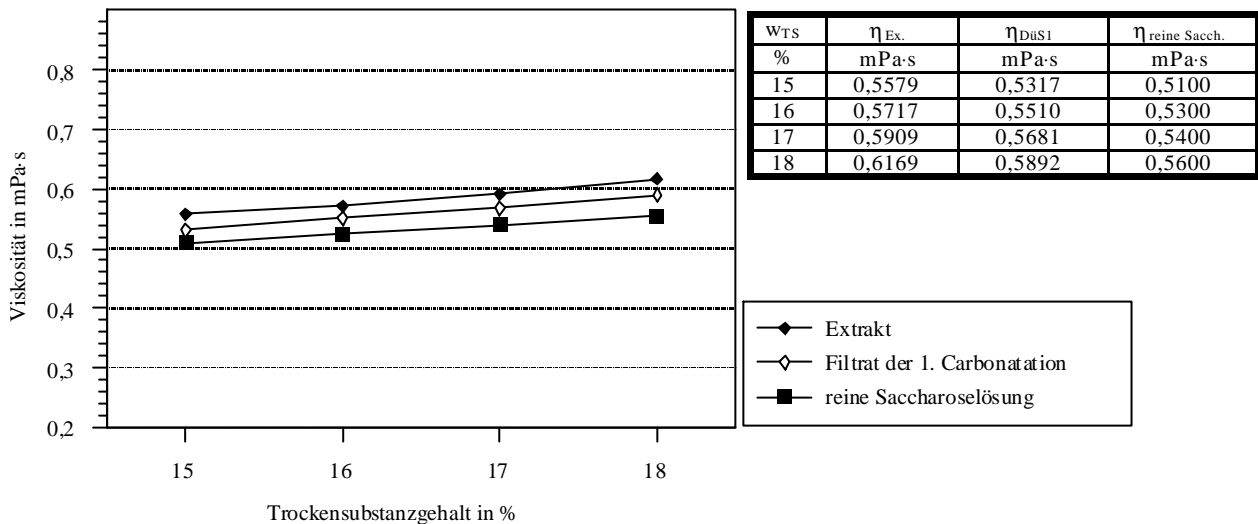


Abb. 28: Viskosität des Extraktes, des Filtrates der 1. Carbonatation und der reinen Saccharoselösung in einem Trockensubstanzbereich von 15 - 18 % bei 80 °C

Aus dem Vergleich zwischen der gemessenen Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation mit der Viskosität der reinen Saccharoselösung lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten.

1. Durch eine klassische Extraktreinigung (bis zum Filtrat der 1. Carbonatation) können ca. 50 % der Nichtsaccharosestoffe, die die Viskosität des Extraktes beeinflussen können, entfernt werden. Am exemplarischen Beispiel bedeutet das: Extraktviskosität 0,6169 mPa·s, Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation 0,5892 mPa·s und Viskosität der reinen Saccharoselösung 0,5600 mPa·s ($w_{\text{TS}} = 18 \%$; $\vartheta = 80 \text{ °C}$).
2. Die restlichen Nichtsaccharosestoffe im Filtrat der 1. Carbonatation bewirken eine Viskositätszunahme von ca. 5 % im Vergleich mit der reinen Saccharoselösung ($w_{\text{TS}} = 18 \%$; $\vartheta = 80 \text{ °C}$).

5.3 Fließverhalten des Rübenextraktes (Rheometermessungen)

Die nachfolgenden Untersuchungen dienen der weiteren materialwissenschaftlichen Klassifizierung der im Zuckerfabrikationsprozess vorliegenden Fluide aus Sicht des Fließverhaltens. Da die vorher durchgeführten Kapillarmessungen zur Bestimmung des Viskositätsverhaltens Einpunktmessungen darstellen, konnte keine Prüfung auf ein vorliegendes Deformationssystem durchgeführt werden. Da aus logistischen Gründen ein High Tech Luftlagerreometer nicht vor Ort in der Zuckerfabrikationen eingesetztbar war, erfolgten entsprechende Untersuchungen im Zuckerinstitut. Der Extrakt wurde unmittelbar nach der Gewinnung mit Hilfe eines Hochleistungsreometers (UDS 200, Luftlagerreometer) vermessen. Die Viskositätskurve und die Fließkurve des Extraktes wurde im Schergeschwindigkeitsbereich von $0,01 - 300 \text{ s}^{-1}$ aufgenommen. Abbildung 29 zeigt exemplarisch die Fließkurve des Extraktes ($w_{\text{TS}} = 16,50 \%$) in einem Temperaturbereich von $10 - 60 \text{ °C}$ ($\Delta T = 10 \text{ K}$).

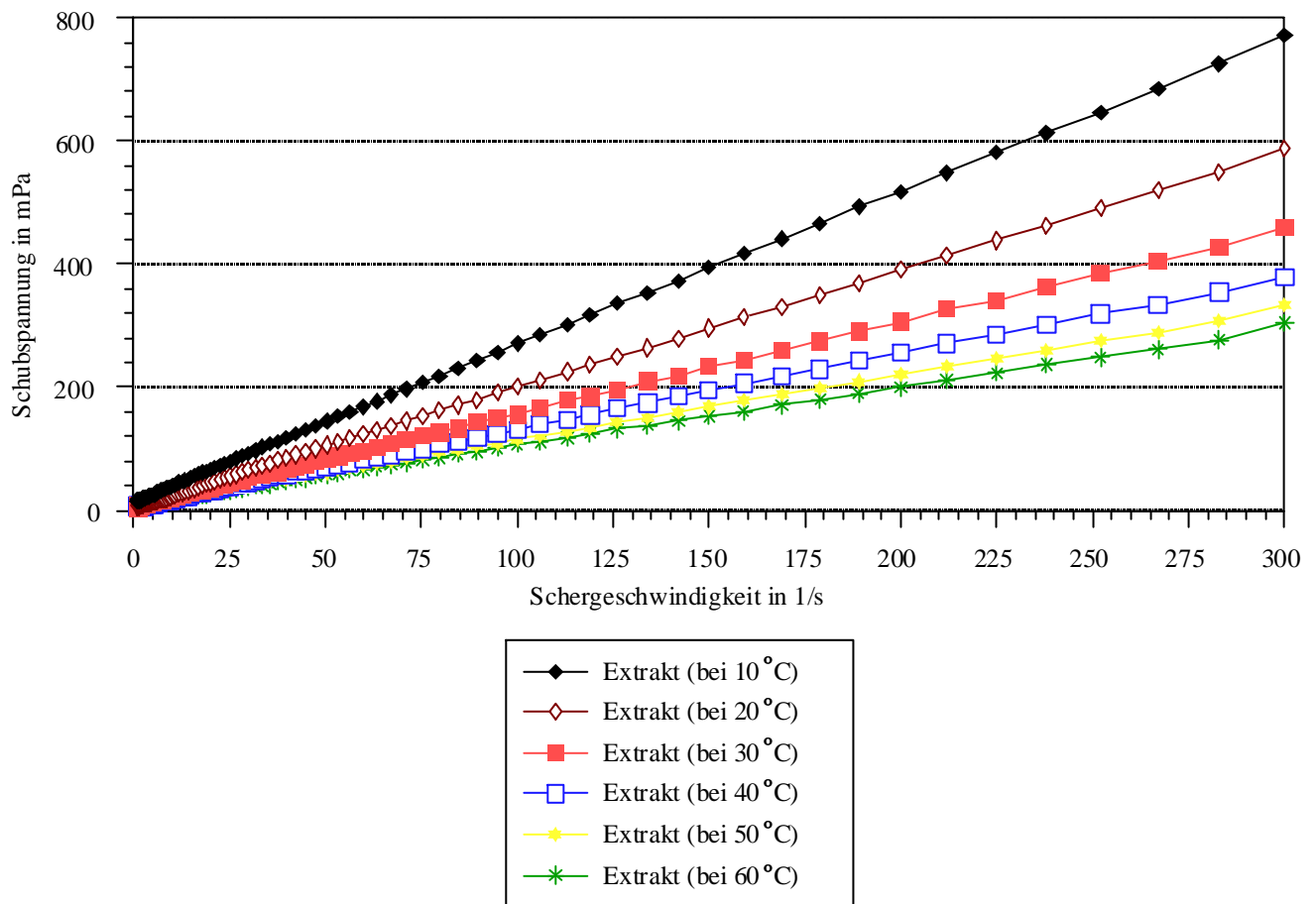


Abb. 29: Fließkurve des Rübenextraktes in einem Temperaturbereich von $10 - 60 \text{ °C}$

Abbildung 30 enthält die Viskositätskurve des Extraktes ($w_{\text{TS}} = 16,50 \%$) in einem Temperaturbereich von $10 - 60 \text{ °C}$.

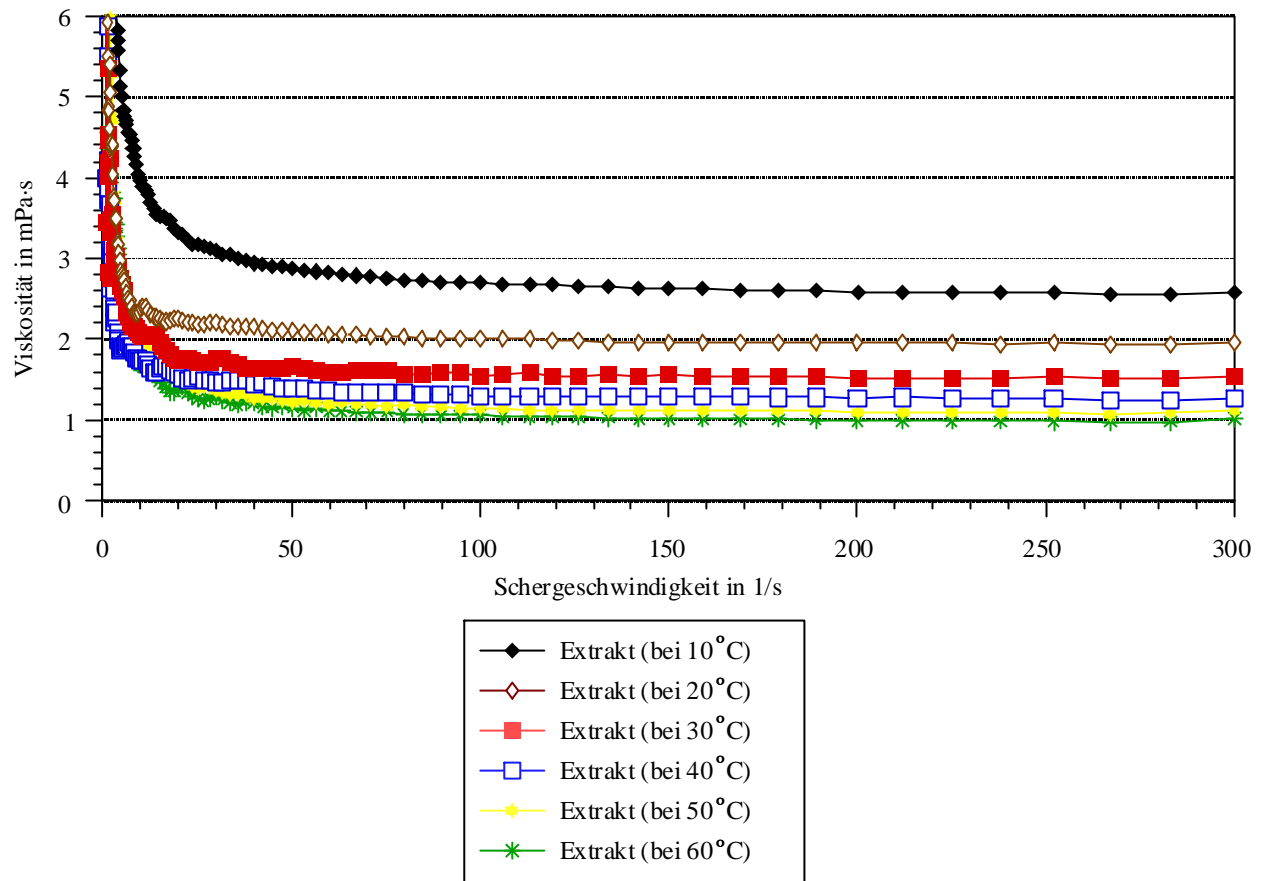


Abb. 30: Viskositätskurve des Rübenextraktes in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C

Bei Newtonschen Flüssigkeiten ist die dynamische Viskosität η eine Stoffkonstante in Abhängigkeit von Temperatur, Dichte und Trockensubstanzgehalt (*Tscheuschner 1993*). Die Fließkurve sind Geraden, die durch den Koordinatenursprung gehen. Aus der Abbildungen 29 und 30 kann ermittelt werden, dass der Rübenextrakt bei geringer Schergeschwindigkeit ein nicht-Newtonsches Verhalten aufweist d. h., dass die Viskosität des Extraktes (η_{Ex}) keine Stoffkonstante mehr ist. Die Schubspannung τ verläuft nicht linear mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Ein Fließindex < 1 liegt vor und indiziert Strukturviskosität. Rübenextrakt zeigt temperaturabhängig und trockensubstanzabhängig ein quasi strukturloses Verhalten erst bei höheren Schergeschwindigkeiten als Newtonsche Flüssigkeit. Das nicht-Newtonsche Verhalten des Rübenextraktes resultiert aus dem Anteil an hochmolekularen Verunreinigungen wie (Pectin und Eiweißstoffe). Tabelle 20 zeigt die Ergebnisse, die nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz regressiert wurden.

Tab. 20: NEWTON- und OSTWALD-Parameter vom Extrakt (2001)

Temperatur	NEWTON ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$)				OSTWALD ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$)				
	η	r	s	m _{Fehler}	K	n	r	s	m _{Fehler}
°C	Pa·s	-	Pa	-	kg/ms ²⁻ⁿ	-	-	Pa	-
10	0,0032	0,9450	0,0547	-0,0251	0,0091	0,7230	0,9688	0,0442	0,0126
20	0,0025	0,9740	0,0285	-0,0148	0,0066	0,8102	0,9806	0,0264	0,0085
30	0,0019	0,9637	0,0262	-0,0135	0,0047	0,8062	0,9842	0,0188	0,0054
40	0,0015	0,9598	0,0231	-0,0114	0,0033	0,7894	0,9816	0,0167	0,0052
50	0,0011	0,9373	0,0254	-0,0096	0,0024	0,7315	0,9418	0,0252	0,0069
60	0,0009	0,9284	0,0244	-0,0101	0,0018	0,6874	0,9676	0,0174	0,0044

Da bei wässrigen Lösungen ein Korrelationskoeffizient von mindesten 0,99 für die Bestätigung der newtonschen Fließeigenschaft notwendig ist, sind die festgestellten Korrelationskoeffizienten von ca. 0,93 - 0,97 (siehe Tabelle 20) beim NEWTON-Ansatz des Rübenextraktes im Untersuchungstemperaturbereich von 10 – 60 °C zu gering.

Der OSTWALD-Ansatz mit einem höheren Korrelationskoeffizienten von ca. 0,94 – 0,98, einen geringeren mittleren Fehler und geringeren Standardabweichungen signalisiert eine erhebliche nicht-Newtonsche Abweichung des Extraktes vom idealen Fließverhalten, wie er in dieser Form bisher noch nicht nachgewiesen wurde. Auch diese Korrelationskoeffizienten weisen auf ein nicht günstig gewähltes Model infolge besonderer Strukturierungseffekte hin. Aus diesem Grunde wurde ab Messungen 2002 auf den 2. Polynominal-Ansatz (UDS 200 Software Paar-Physica) zurückgegriffen. Nachstehend sind die Versuchsergebnisse in den Tabellen 21 und 22 dargestellt.

Zur Bestätigung der vorliegenden Ergebnisse des Fließverhaltens von Rübenextrakt wurden weitere Untersuchungen im Jahr 2002 durchgeführt. Auch bei dieser Untersuchungen bestätigte sich die Ergebnisse des Vorjahres. Die Tabellen 21 und 22 zeigen die Ergebnisse vom filtrierten und unfiltrierten Extrakt, der nach dem OSTWALD-Ansatz und dem 2. Polynominal-Ansatz regressiert wurden.

Tab. 21: OSTWALD-Parameter und Parameter der 2. Polynomal-Regression vom filtrierten Extrakt im Jahr 2002 ($w_{TS} = 16,00 \%$; $q = 86,00 \%$)

Temperatur	OSTWALD ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$)					2. Polynomal ($\tau = a_{II} + b_{II} \dot{\gamma} + c_{II} \dot{\gamma}^2$)					
	K	n	r	s	mFehler	a _{II}	b _{II}	c _{II}	r	s	mFehler
°C	kg/ms ²⁻ⁿ	-	-	Pa	-	Pa	Pa·s	Pa·s ²	-	Pa	-
10	0,0110	0,6967	0,9584	0,0428	0,0145	0,0014	0,0026	-1,3·10 ⁻⁶	0,9987	0,0079	2,0·10 ⁻⁵
20	0,0090	0,6898	0,9338	0,0426	0,0130	0,0026	0,0022	-2,2·10 ⁻⁶	0,9948	0,0126	7,7·10 ⁻⁵
30	0,0066	0,6180	0,8945	0,0414	0,0127	0,0036	0,0016	-8,5·10 ⁻⁷	0,9985	0,0051	1,3·10 ⁻⁴
40	0,0044	0,6580	0,9087	0,0296	0,0093	0,0020	0,0012	-7,0·10 ⁻⁷	0,9984	0,0042	9,4·10 ⁻⁵
50	0,0033	0,6278	0,8448	0,0319	0,0097	0,0042	0,0009	-1,3·10 ⁻⁷	0,9998	0,0011	5,7·10 ⁻⁵
60	0,0024	0,6652	0,8490	0,0283	0,0077	0,0059	0,0009	-4,9·10 ⁻⁷	0,9988	0,0026	4,4·10 ⁻⁵

Die gleichen Untersuchungen wurden 2002 mit lediglich grob entpülpten Extrakt wiederholt (Tabelle 22).

Tab. 22: OSTWALD-Parameter und Parameter der 2. Polynomal-Regression vom unfiltrierten Extrakt im Jahr 2002 ($w_{TS} = 16,00 \%$; $q = 86,00 \%$)

Temperatur	OSTWALD ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$)					2. Polynomal ($\tau = a_{II} + b_{II} \dot{\gamma} + c_{II} \dot{\gamma}^2$)					
	K	n	r	s	mFehler	a _{II}	b _{II}	c _{II}	r	s	mFehler
°C	kg/ms ²⁻ⁿ	-	-	Pa	-	Pa	Pa·s	Pa·s ²	-	Pa	-
10	0,0108	0,6381	0,9046	0,0647	0,0178	0,0092	0,0030	-3,8·10 ⁻⁶	0,9912	0,0208	2,6·10 ⁻⁴
20	0,0097	0,6191	0,9222	0,0468	0,0130	0,0045	0,0024	-3,1·10 ⁻⁶	0,9894	0,0182	3,6·10 ⁻⁴
30	0,0074	0,6265	0,9369	0,0358	0,0104	0,0036	0,0019	-2,6·10 ⁻⁶	0,9896	0,0142	1,2·10 ⁻⁴
40	0,0056	0,6124	0,9167	0,0306	0,0089	0,0031	0,0015	-1,7·10 ⁻⁶	0,9931	0,0093	5,0·10 ⁻⁵
50	0,0042	0,5835	0,9128	0,0265	0,0058	0,0072	0,0014	-2,4·10 ⁻⁶	0,9824	0,0123	9,3·10 ⁻⁴
60	0,0032	0,5951	0,9319	0,0221	0,0054	0,0061	0,0015	-2,8·10 ⁻⁶	0,9823	0,0117	1,3·10 ⁻⁴

Wie aus der Tabellen 21 und 22 entnommen kann, wurde bei unfiltrierte Extrakten einer höhere Abweichung vom Newtonschen Fließverhalten festgestellt. Es wurde ein Fließindex von ca. 0,65 für die filtrierte und ca. 0,61 für die unfiltrierte Extrakte ermittelt. Die ermittelte erhebliche nicht-Newtonsche Abweichung des nativen Rübenextraktes wurde in dieser Form bisher nicht veröffentlicht. Abbildungen 31 und 76 (siehe Anhang) zeigen die ermittelte Viskositätskurve der filtrierten und unfiltrierten Rübenextrakte mit einem Trockensubstanzgehalt von 16,00 % und einer Reinheit von 86,00 % in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C.

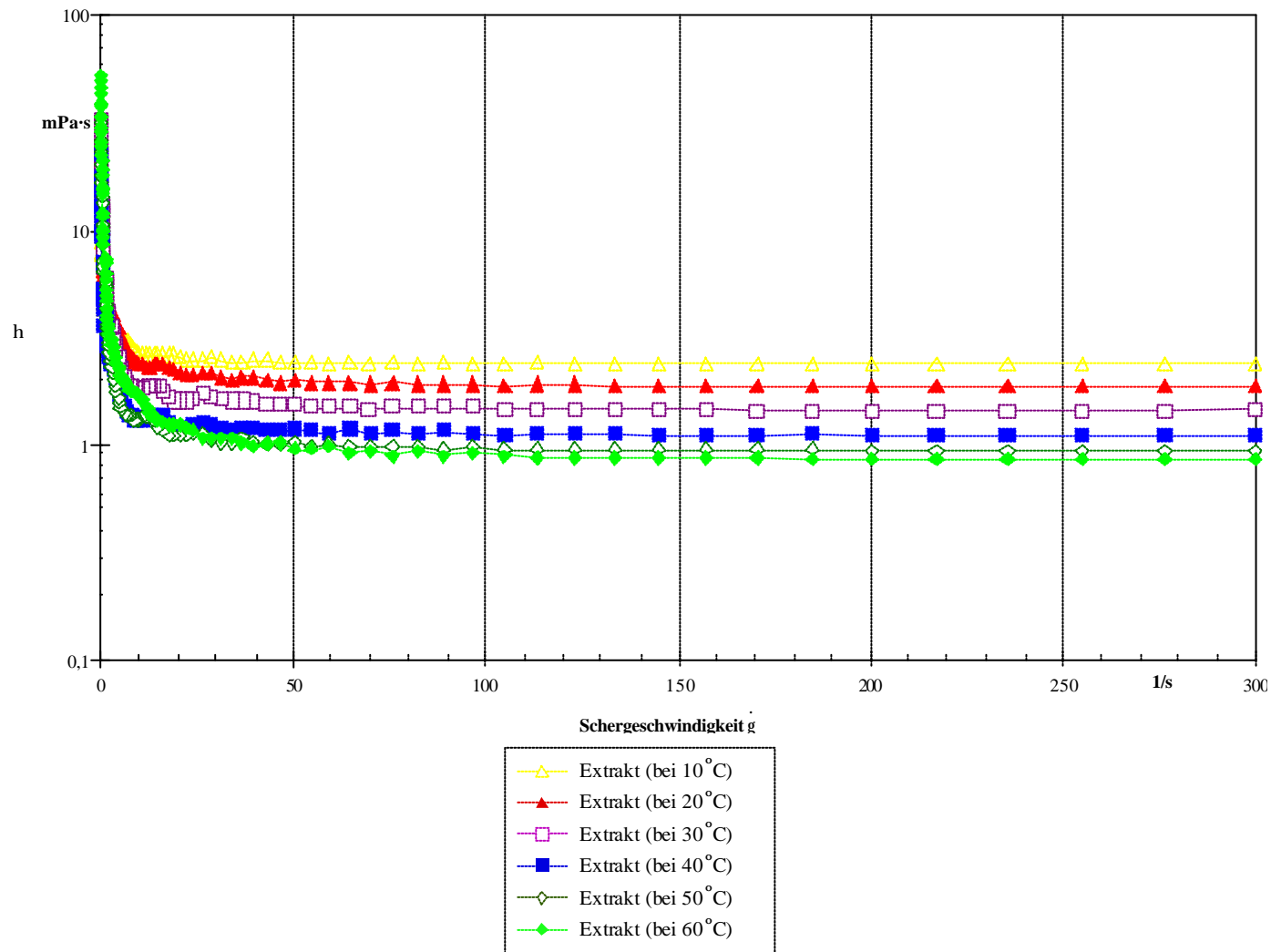


Abb. 31: Viskositätskurve des filtrierte Rübenextraktes ($w_{TS} = 16,00\%$) in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C

Durch die Ermittlung des Einflusses von Temperatur auf die Extraktviskosität mit Hilfe eines Hochleistungsreometers (UDS 200, Luftlagerreometer) und die logarithmische Darstellung der Viskosität als Funktion des Kehrwertes der Temperatur (Abbildung 77 siehe Anhang) könnte festgestellt werden, dass sowohl die filtrierte als auch die unfiltrierte Extrakte in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C einer e-Funktion unterliegen.

5.3.1 Ermittlung der Existenz von TAYLOR-Wirbeln

Beim Einsatz von Rotationsviskosimetern ist die Voraussetzung, dass die Viskositätsmessung in der laminaren Strömungsform (Gleichungen 18 und 19) erfolgen muss. Sonst tritt bei der turbulenten Strömung ($Re > 10^3 - 10^4$) aufgrund der durch die Geschwindigkeitsschwankungen erzeugten Impulsbeiträge eine zusätzliche Spannung (REYNOLDSche Spannung) auf, die die Messungen beeinträchtigt.

$$Re = \frac{m \cdot d^2 \cdot \rho}{\eta} \quad (18)$$

$$m = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{\text{Faktor}}} \quad (19)$$

$$m = \frac{300}{5,039} = 59,54 \text{ Upm}$$

$$Re = \frac{1 \cdot (0,0235)^2 \cdot 1060}{0,002} = 292,69$$

Es wurde mit Hilfe der Gleichungen 18 und 19 festgestellt, dass die Viskositätsmessung sicher im laminaren Bereich erfolgt. Darüber hinaus muss bei der genannten Untersuchungen abgesichert werden, dass keine TAYLOR-Wirbel auftreten. Hierzu wurde die Berechnung nach Gleichung 20 bis 22 zur Ermittlung der Existenz von TAYLOR-Wirbeln bei einer maximalen Schergeschwindigkeit von 300 s^{-1} durchgeführt.

$$Re = (\delta^2 - 1) \cdot \rho_{\text{Ex}} \cdot \Omega \cdot Ri^2 / 2\eta \geq 1 \quad (20)$$

$$\Omega_{\text{Krit.}} = \frac{41,2 \cdot \eta}{(\delta - 1)^{1,5} \cdot Ri \cdot \delta} \quad (21)$$

$$\delta = \frac{Ra}{Ri} \quad (22)$$

$$\Omega_{\text{Krit}} = \frac{41,2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{(1,033 - 1)^{1,5} \cdot 0,02275 \cdot 1,033} = 584 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$Re = ((1,033)^2 - 1) \cdot 1060 \cdot 584 \cdot (0,02275)^2 / 2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 5374$$

Das berechnete Kriterium $Re \geq 1$ schliesst das Vorhandensein von TAYLOR-Wirbeln nach Gleichung 20 aus (Tscheuschner 1993).

5.3.2 Ermittlung der Fließaktivierungsenergie

Anhand der Untersuchungsergebnisse in Tabelle 20 kann nach den Gleichungen 23 und 24 die Fließaktivierungsenergie und die dynamische Viskosität des Rübenextraktes ($w_{TS} = 16,50 \%$) für eine Schergeschwindigkeit von ca. 25 s^{-1} (Fabrikdaten $\dot{V} = 550 \text{ m}^3/\text{h}$; DN 400) ermittelt werden.

$$E_A = \Re_{\text{Gas}} \cdot B \quad (23)$$

$$\eta(T) = A_1 \cdot e^{B/T} \quad (24)$$

Abbildungen 32 und 33 zeigen die exponentielle Darstellung der Viskosität als Funktion der Temperatur $1/T$ nach dem NEWTON- und dem OSTWALD-Ansatz.

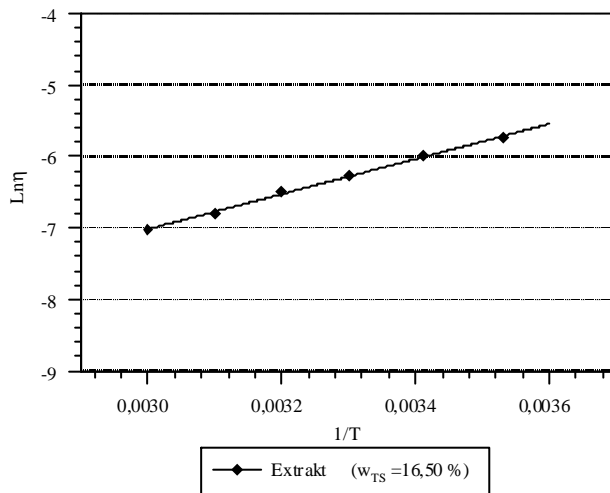


Abb. 32: Exponentielle Darstellung der dynamischen Viskosität als Funktion der Temperatur (NEWTON-Regression)

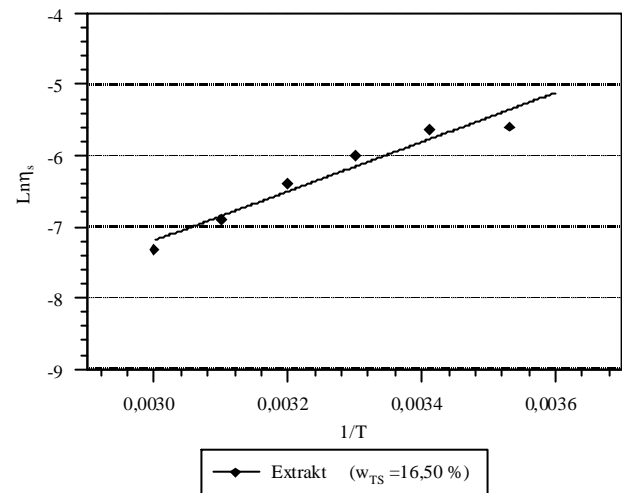


Abb. 33: Exponentielle Darstellung der scheinbaren Viskosität als Funktion der Temperatur (OSTWALD-Regression)

Aus der Abbildungen 32 und 33 und mit Hilfe Gleichungen 23 und 24 können die Viskosität und die Fließaktivierungsenergie des Extraktes nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz berechnet werden (Tabelle 23).

Tab. 23: Fließaktivierungsenergie und Viskosität nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz

Ansatz	r	E_A	$\eta(T)$
		kJ/kmol	mPa·s
NEWTON	0,9969	14004	$7542 \cdot 10^{-9} e^{1684,4/T}$
OSTWALD	0,9460	14581	$4833 \cdot 10^{-9} e^{1753,8/T}$

5.4 Einfluss von Pectin auf das nicht-Newtonsche Fließverhalten

Da Newtonsche Flüssigkeiten wie Wasser, Glycerin, Mineralöl Systeme niedermolekularer Komponenten sind, ist die nicht-Newtonsche Eigenschaft des Extraktes ausschließlich von den hochmolekularen Bestandteilen abhängig. Die Extrakte enthalten zwischen 0,1 - 0,8 g/100 g TS Pectin (*Stark et al. 1951, Schneider und Hoffmann-Walbeck 1951, Schneider und Reinefeld 1968 und Hoffmann 1979*). Extrakte aus alterierten bzw. frostgeschädigten Zuckerrüben enthalten einen höherer Anteil an hochmolekularen Bestandteile. Zur Feststellung des Einflusses des Anstieges der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes auf die Fließanomalien wird das Rübenpectin (Molekulargewicht ca. 50000 - 70000 g/mol) der Fa. Herkules von 1 - 3 g/l (in 1 g/l-Schritten) dem Extrakt zugesetzt. Abbildung 34 zeigt die ermittelten Viskositätskurven des Extraktes nach der Zugabe von Pectin bei 20 °C.

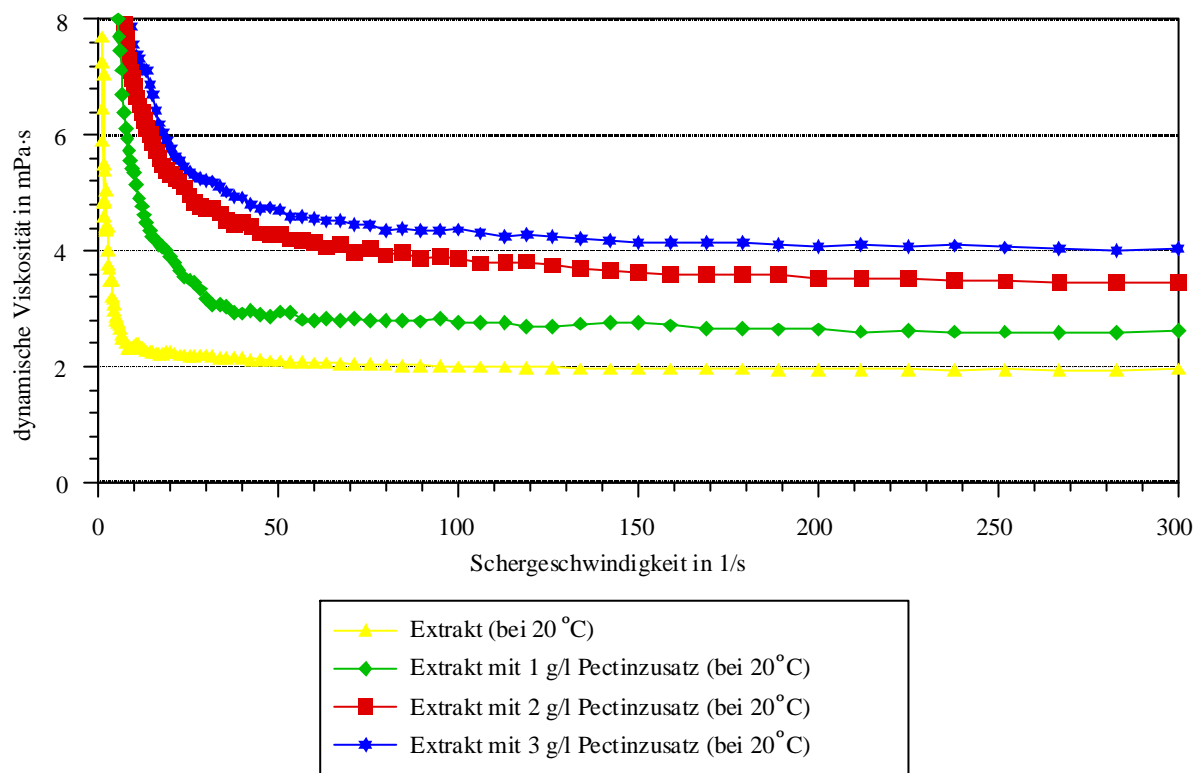


Abb. 34: Viskositätskurve des Extraktes mit einem Pectinzusatz von 1 - 3 g/l in 1 g/l-Schritten bei einer Temperatur von 20 °C

Wie aus der Abbildung 34 zu ersehen ist, steigt die Viskosität des Extraktes infolge der Pectinkonzentration. Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten ist eindeutig konzentrationsabhängig ein nicht-Newtonsches Fließverhalten ausgeprägt. Tabelle 24 zeigt den Einfluss der Pectinkonzentration auf das nicht-Newtonsche Verhalten des Rübenextraktes.

Tab. 24: Einfluss der Pectinkonzentration auf die nicht-Newtonsche Eigenschaften des Rübenextraktes

Pectinzugabe in g/l	nicht-Newtonsche Verhalten
3	Über gesamten Schergeschwindigkeitsbereich
2	Über gesamten Schergeschwindigkeitsbereich
1	Bis eine Schergeschwindigkeitsbereich von 60^{-1}
0	Bis eine Schergeschwindigkeitsbereich von 50^{-1}

Es muss geschlussfolgert werden, dass eine kritische Pectinkonzentration > 2 g/l im Zuckerfabrikationsprozess zu einer Änderung des Fließsystems im Extrakt führt. Tabelle 25 zeigt die berechneten Ergebnisse des NEWTON- und OSTWALD-Ansatzes des Rübenextraktes mit einem Pectinzusatz von 1 - 3 g/l (in 1 g/l-Schritten).

Tab. 25: NEWTON- und OSTWALD-Parameter vom Extrakt mit Zusatz typisches Rübenpectins

Probe	ϑ	Deformationsansatz								
		NEWTON ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$)				OSTWALD ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$)				
		η	r	s	mFehler	K	n	r	s	mFehler
	$^{\circ}\text{C}$	Pa·s		Pa		kg/ms ²⁻ⁿ			Pa	
Extrakt (1g/l Pectin)	10	0,0044	0,9397	0,0764	-0,0353	0,0126	0,7391	0,9765	0,0512	0,0142
Extrakt (1g/l Pectin)	20	0,0036	0,8972	0,0773	-0,0299	0,0108	0,6744	0,9758	0,0398	0,0100
Extrakt (1g/l Pectin)	30	0,0029	0,8860	0,0641	-0,0235	0,0099	0,6575	0,9754	0,0315	0,0077
Extrakt (1g/l Pectin)	40	0,0023	0,9074	0,0465	-0,0192	0,0084	0,7034	0,9796	0,0233	0,0060
Extrakt (1g/l Pectin)	50	0,0018	0,9229	0,0354	-0,0142	0,0071	0,6647	0,9617	0,0263	0,0069
Extrakt (1g/l Pectin)	60	0,0015	0,9023	0,0347	-0,0111	0,0062	0,6357	0,9504	0,0256	0,0061
Extrakt (2g/l Pectin)	10	0,0058	0,9390	0,1020	-0,0475	0,0176	0,7005	0,9798	0,0629	0,0145
Extrakt (2g/l Pectin)	20	0,0047	0,9039	0,0995	-0,0378	0,0146	0,6597	0,9694	0,0592	0,0151
Extrakt (2g/l Pectin)	30	0,0037	0,8969	0,0812	-0,0291	0,0124	0,6676	0,9656	0,0491	0,0124
Extrakt (2g/l Pectin)	40	0,0029	0,9080	0,0605	-0,0236	0,0105	0,6682	0,9702	0,0364	0,0091
Extrakt (2g/l Pectin)	50	0,0024	0,9188	0,0475	-0,0184	0,0091	0,6553	0,9615	0,0343	0,0090
Extrakt (2g/l Pectin)	60	0,0021	0,9111	0,0426	-0,0144	0,0085	0,6073	0,9497	0,0331	0,0082
Extrakt (3g/l Pectin)	10	0,0067	0,9499	0,1082	-0,0523	0,0212	0,7096	0,9805	0,0724	0,0214
Extrakt (3g/l Pectin)	20	0,0054	0,9235	0,1035	-0,0436	0,0187	0,6831	0,9699	0,0688	0,0187
Extrakt (3g/l Pectin)	30	0,0043	0,8961	0,0948	-0,0304	0,0160	0,6597	0,9548	0,0648	0,0155
Extrakt (3g/l Pectin)	40	0,0035	0,8821	0,0816	-0,0242	0,0138	0,6265	0,9573	0,0509	0,0118
Extrakt (3g/l Pectin)	50	0,0030	0,8914	0,0656	-0,0232	0,0121	0,6132	0,9657	0,0386	0,0099
Extrakt (3g/l Pectin)	60	0,0025	0,8905	0,0569	-0,0174	0,0104	0,5907	0,9548	0,0378	0,0090

Abbildungen 35 und 36 zeigen die exponentiellen Darstellungen der Viskosität als Funktion der Temperatur $1/T$ nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz für eine technologierelevante Schergeschwindigkeit von ca. 25 s^{-1} (Fabrikdaten $\dot{V} = 550 \text{ m}^3/\text{h}$; DN 400).

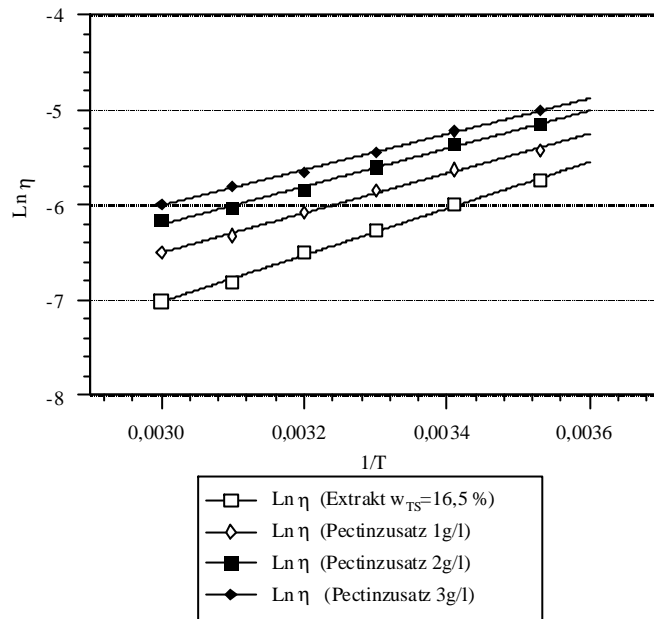


Abb. 35: Exponentielle Darstellung der dynamischen Viskosität als Funktion der Temperatur (NEWTON-Regression)

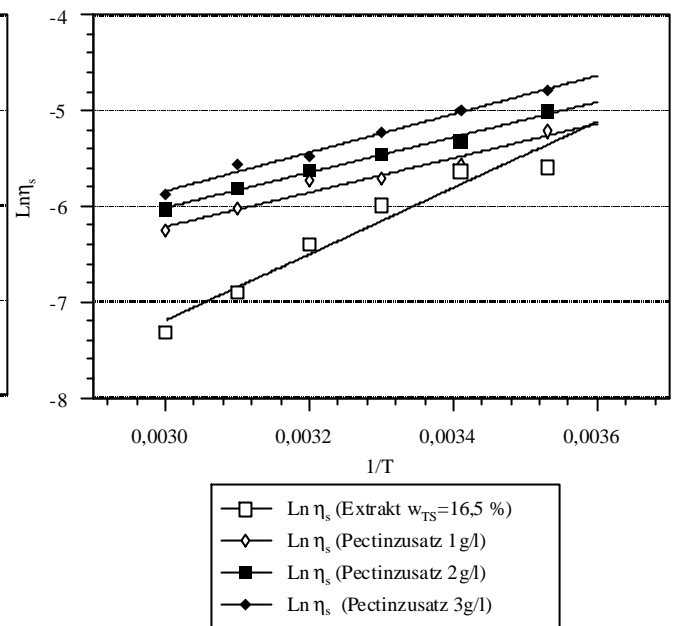


Abb. 36: Exponentielle Darstellung der scheinbaren Viskosität als Funktion der Temperatur (OSTWALD-Regression)

Aus der Abbildungen 35 und 36 und mit Hilfe der Gleichungen 23 und 24 können die Viskosität und die Fließaktivierungsenergie des Extraktes mit einer Pectinzugabe von 1-3 g/l (in 1 g/l-Schritten) nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz berechnet werden (Tabelle 26).

Tab. 26: Fließaktivierungsenergie und Viskosität nach dem NEWTON- und OSTWALD-Ansatz

Einsatz	Ansatz	r	E_A kJ/kmolK	η (T) mPa·s
Extrakt (Pectinzugabe 1g/l)	NEWTON	0,9962	17346	$2873 \cdot 10^{-9} e^{2086,3/T}$
	OSTWALD	0,9549	14904	$9241 \cdot 10^{-9} e^{1792,6/T}$
Extrakt (Pectinzugabe 2g/l)	NEWTON	0,9943	16588	$5083 \cdot 10^{-9} e^{1995,2/T}$
	OSTWALD	0,9903	15299	$9782 \cdot 10^{-9} e^{1840,1/T}$
Extrakt (Pectinzugabe 3g/l)	NEWTON	0,9983	15598	$8878 \cdot 10^{-9} e^{1876,1/T}$
	OSTWALD	0,9870	16718	$6975 \cdot 10^{-9} e^{2010,7/T}$

Die ermittelte Ergebnisse belegen noch mal eindeutig, dass die hochmolekularen Bestandteile des Extraktes wie Pectin einen erheblichen Einfluss auf das Fließverhalten des Extraktes bewirken. Hierbei können mit steigender Pectinkonzentration geringere Korrelationskoeffizienten, höhere Standardabweichungen und größere mittlere Fehler (Tabelle 26) bei Anwendung des NEWTON-Ansatzes im Vergleich zum OSTWALD-Ansatz im Temperaturbereich von 10 - 60 °C ermittelt werden. Mit höherer Temperatur tritt Vorzugshaltung eines höheren Strukturierungszustandes ein. Die Messungen mit dem

Luftlagerreometer (Extrakt mit und ohne Pectinzugabe) sollen mit frischem Extrakt aus großtechnischen Anlagen wiederholt werden.

6 Rheologische Erfassung des Verlaufes der Vorkalkung

Abbildung 37 zeigt den typischen Verlauf einer Messkurve am Beispiel des Prozessviskositätsverlaufes bei der Vorkalkung. Messkurven dieser Art stellen Unikate dar und lassen Rückschlüsse auf ablaufende Reaktionen und dadurch bewirkte Strukturänderungen zu.

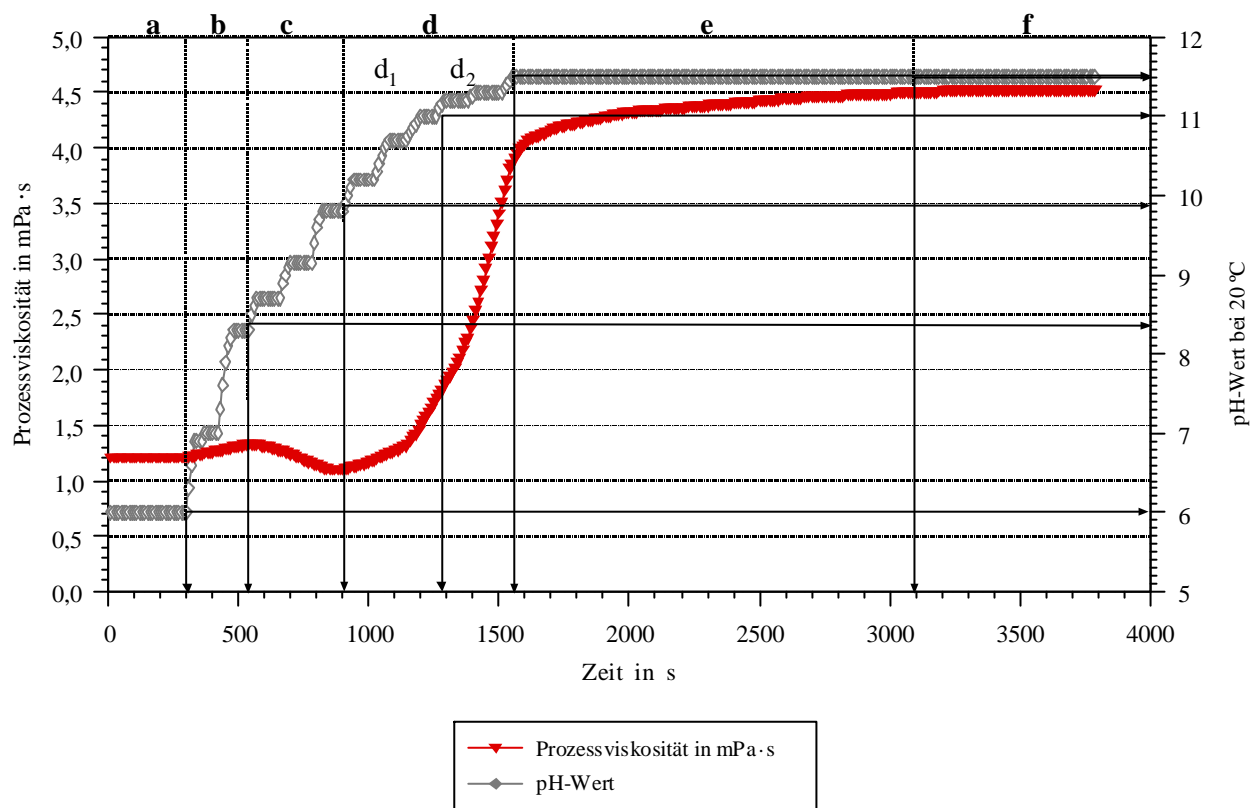


Abb. 37: Analyse des Prozessviskositätsverlaufes der Vorkalkung

Es wird der Versuch unternommen, die rheologischen Status quo-Änderungen des Extraktes unter Zugabe von Kalkmilch bis zum pH-Wert-Endpunkt des vorgekalktes Extraktes ($\vartheta_{VK} = 55\text{ °C}$) zu ermitteln. Der Messverlauf kann in 6 Abschnitte unterteilt werden.

Abschnitt a: Vor der Zugabe der Kalkmilch zum Extrakt wurde keine Viskositätsänderung registriert (Funktionssicherheit des verwendeten Messsystems).

Abschnitt b: Nach der Zugabe der Kalkmilch wurde mit steigendem pH-Wert ein Anstieg der Viskosität um ca. 10 - 15 % ermittelt. Diese Viskositätszunahme wurde im niedrigem pH-

Bereich (bis zum einem pH-Wert von ca. 8 - 8,5) registriert und ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Der gerinere pH-Wert-Bereich deuten *Reinefeld* und *Miehe* (1988) als den Bereich, in dem Neutralisierungsreaktionen der vorhandenen Anionen auftreten. Die Viskositätszunahme bei gleichbleibender Temperatur resultiert aus einer Aggregatbildung der vorhandenen hochmolekularen Bestandteile des Extraktes. Diese kann als primäre Strukturierung der hochmolekularen Eiweißbestandteile in der Nähe des isoelektrischen Punkts (IEP), an dem das gesamte Ladungsvermögen dieser Eiweißstoffe gegen Null tendiert (*Toth et. al.* 1998), gedeutet werden. Die Neutralisierung der Eiweißstoffe am IEP führt zur einer Ausflockung. Die Ausflockung der Eiweißstoffe, die mit einer Größenänderung infolge der Auffaltung verbunden ist, bewirkt eine Zunahme der Viskosität des Extraktes. Die erwarteten Fällungsreaktionen der hochmolekularen Bestandteile wie z. B. Eiweißstoffe und Pectin finden aber nach *Reinefeld* und *Miehe* 1988 erst später im höheren pH-Wert-Bereich statt. Bei der rheologische Ermittlung des Vorkalkungsverlaufes (Abbildung 37) kann durch das inline-online Messverfahren und die Messmethode eine höheren Auflösung der ablaufenden Vorgänge im Vergleich mit den Ergebnissen von *Reinefeld* und *Miehe* (1988) und *Toth et. al.* (1998) erreicht werden.

Abschnitt c: Nach Abschnitt b wurde ein Abfall der Viskosität um ca. 20 - 30 % ermittelt, der sich bis zu einem pH-Wert von ca. 9,8 - 10,0 vollzieht. Dieser Abfall wurde ebenfalls von *Reinefeld* und *Miehe* (1988) bereits vor den gewünschten Flockungsreaktionen der hochmolekularen Bestandteile registriert. Um diesen Vorgang bestätigen zu können, wurden parallele Untersuchungen durch eine photometrische Bestimmung der Trübung des gekalkten Extraktes (*Kraus et al.* 1997) durchgeführt (Abbildung 38). Dabei wurde eine Zunahme der Extinktion im Überstand der Probe nach Sedimentation der unlöslichen Bestandteile innerhalb des vorgenannten pH-Wert-Bereiches also bei ca. 8,0 bis 10,0 festgestellt. Diese Änderung entspricht einer Zunahme der Trübung im Überstand der Probe, die von der Abnahme der Größe der schon am isoelektrischen Punkt ausgeflockten Kolloide begleitet wird.

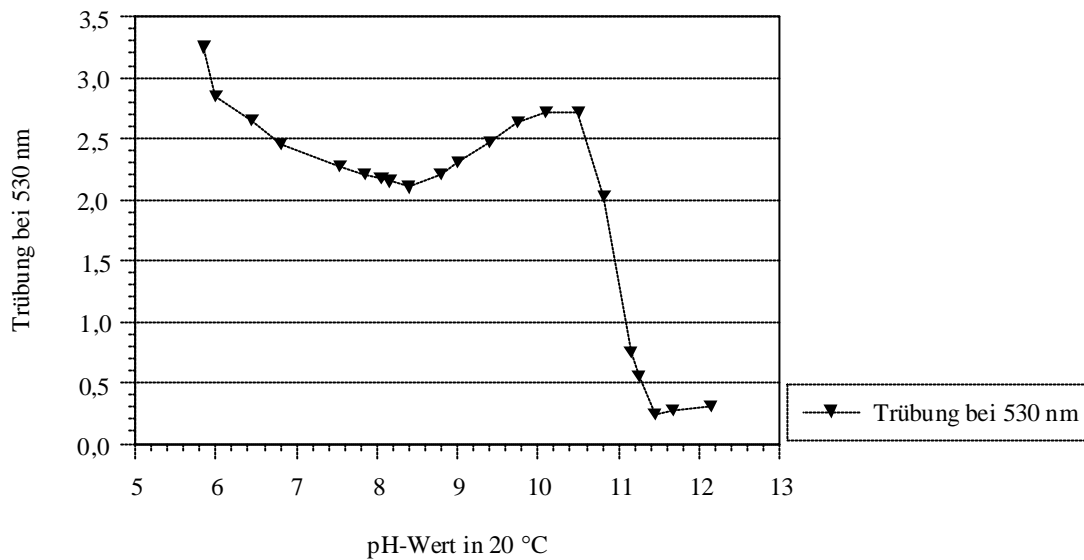


Abb. 38: Trübung des Überstandes eines Extraktes aus einer technischen Anlage während der Vorkalkung im Labormaßstab

Der Abfall der Viskositätskurve im „Abschnitt c“ verdeutlicht vor allem eine Änderung der Größe der alkalisch beeinflussten Komponenten (Reduzierung der Hydrorynamische Durchmesser) innerhalb des genannten pH-Wert-Bereiches. Es bedeutet, dass eine Kompaktierung der Partikel bzw. Strukturen oder Wiederauflösung von Strukturen ausgeschlossen wird.

Es ist bekannt, dass die Neutralisierungsreaktionen der Anionen in einem alkalischen Milieu keine reversiblen Reaktionen sind. Darüber hinaus ist auch deutlich, dass die Ionenaustauschreaktionen zur Neutralisierung der Anionen des Extraktes keinen großen Einfluss auf die Viskosität des gekalktes Extraktes ausüben, da durch diese Reaktionen keine erheblichen Größenänderungen und neue Strukturbildungen verursacht werden können. Deshalb sollte man davon ausgehen, dass sich die primäre Strukturveränderung innerhalb der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes vollziehen muss. Diese Inhaltsstoffe können erst bei einem geringeren pH-Wert (bis zu einem pH-Wert von ca. 8 - 8,5) durch eine labile Struktur- bzw. Größenänderung (primäre Strukturänderung bei Annäherung an den pH-Wert des isoelektrischen Punktes) ausflocken. Die primäre Strukturbildung bei den Flocken wird bei der weiteren Alkalisierung des Extraktes parallel zur pH-Wert-Zunahme (bei einem pH-Wert oberhalb von ca. 8,5) durch die entstehende negative Ladung (*Toth et. al. 1998*) unter Zunahme der Löslichkeit der Kolloide zerstört. Diese Tatsache wurde durch die Bestimmung des Proteingehaltes (nach der Folin-Bestimmungsmethode) im Überstand der dekantierten gekalkten Extraktprobe, die während der Vorkalkung und bei unterschiedlichen pH-Wert genommen wurden, bestätigt (Abbildung 39).

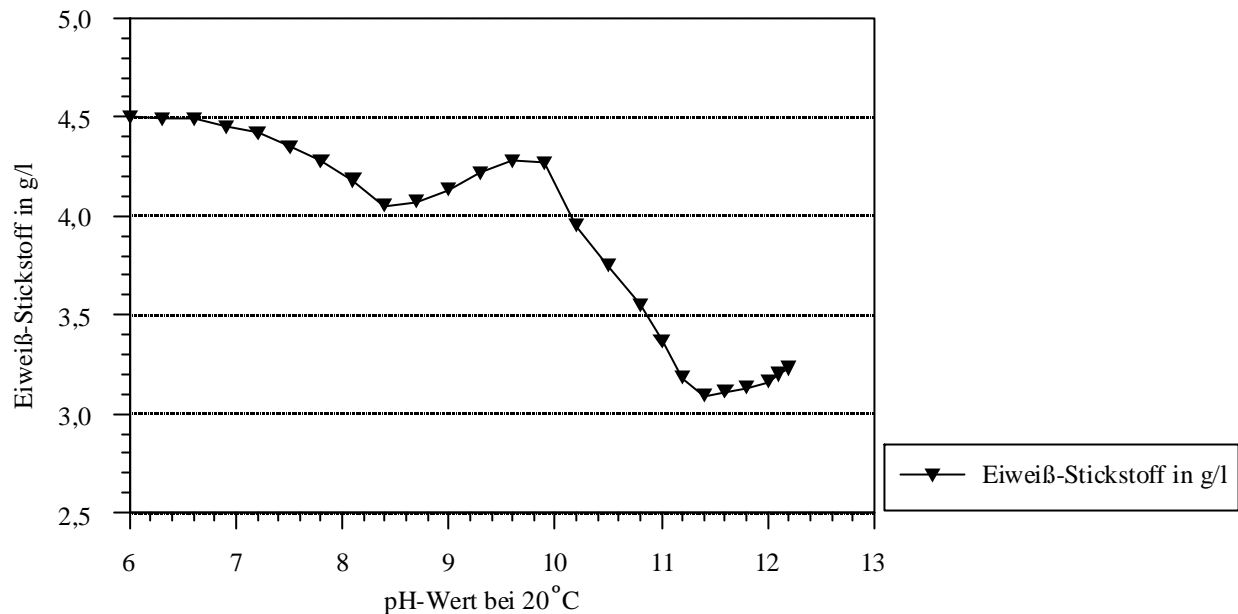


Abb. 39: Ermittlung des Proteingehaltes im Überstand des gekalkten Extrakts während der Vorkalkung nach der Folin-Bestimmungsmethode

In der Abbildung 39 kann man zwei lokale Minima des Proteingehaltes während der Kalkung des Extraktes erkennen. Das erste Minimum resultiert aus der Umladung der Eiweißstoffe während der Kalkung durch den Übergang von positiver zur negativer Ladung am isoelektrischen Punkt (*Toth et al. 1998*) bei steigendem pH-Wert (Alkalisierung). Das zweite Minimum kann man als die Auswirkung alkalischer Fällungsreaktionen der Eiweißstoffe bei fortschreitender pH-Wert-Erhöhung (Alkalisierung) betrachten.

Bei weiterer Alkalisierung und mit steigendem pH-Wert (zwischen 8,5 - 10) vollzieht sich eine Dehydratation der Kolloide, da mittels Reduzierung der Wasserstoffbrücken eine Abnahme der Größe der Kolloide bewirkt wird. Diese Abnahme der Größen im pH-Bereich von ca. 8,5 - 10 hat wieder eine Viskositätsabnahme zur Folge. *Grabka (1982)* findet bei seinen Untersuchungen analoge Ergebnisse. Eine stabile Strukturbildung ist (oberhalb eines pH-Wertes von ca. 10) unter den vorgenannten Fällungsreaktionen bzw. der Agglomeration der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes, vor allem von Pectin und Eiweißstoffen, zu erwarten. Sie stimmt mit der „orientierenden Modellvorstellung“ vom Fällungsverlauf während der Vorkalkung nach *Reinefeld und Miehe 1988*, nach der die Fällungsreaktion der Eiweißstoffe und Pectin oberhalb eines pH-Wertes von ca. 10 zu erwarten ist, überein.

Abschnitt d: Bei einer weiteren Zugabe der Kalkmilch und damit der Zunahme des pH-Wertes von ca. 10,0 auf 11,4 (optimale Flockungspunkt des Extraktes) wurde ein erheblicher Anstieg der Viskosität ermittelt (Abschnitt d), der sich mit dem Erreichen des optimalen pH-Wertes (11,3 - 11,4) verlangsamt. Eine Unterteilung des Abschnittes in d1 und d2 kann durchgeführt werden. Der Abschnitt d1 indiziert eine geringere Geschwindigkeit der Fällungsreaktionen

bei einem pH-Wert von ca. 10,0 - 11,0 infolge notwendiger Vorreaktionen zur Vorbereitung der maximalen Fällung der hochmolekularen Bestandteile, wie Entesterung von Pectin und Dehydratation der Proteinstoffe. Der Abschnitt d2 ist dagegen mit einem steilen Anstieg der Viskosität verbunden. Das Ende dieses Anstiegs der Viskositätskurve stimmt mit dem pH-Wert-Bereich des optimalen Flockungspunktes überein.

Abschnitt e: Nach dem rapidem Anstieg der Viskositätskurve wurde bei einem konstanten pH-Wert des optimaler Flockungspunktes ein weiterer langsamer Anstieg der Viskosität bis zu einem maximal erreichbaren Wert im Abschnitt e ermittelt, der auf die weitgehende Flockung und Koagulation der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes wie Eiweißkörper, Nukleoproteide, Hemicellulose und Pectin mittels Ca^{++} -Ionen als Zeitreaktion zurückzuführen ist. Es bestätigt sich dabei, dass am optimalen Flockungspunkt des vorgekalkten Extrakts keine maximale Fällung der genannten Komponenten erreicht werden kann.

Abschnitt f: Nach dem Erreichen des maximalen Viskositätslevels bei weiterhin konstantem pH-Wert wurde keine weitere Viskositätsänderung festgestellt.

6.1 Einfluss der Temperatur auf die Fällung der Nichtsaccharosestoffe während der Vorkalkung

Die Reaktionen in der Vorkalkung, wie die Fällung und Koagulation von Pectin und Protein und die Neutralisierung der Säuren, erfordern eine gewisse temperaturabhängige Verweilzeit. *Teschner (1984)* verdeutlicht, dass mit zunehmender Vorkalkungstemperatur eine geringere Reaktionszeit bzw. Verweilzeit erforderlich ist. Um den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den rheologischen Verlauf der progressiven Vorkalkung ermitteln zu können, wurde durch Einsatz des Messsystems Rheoswing RSD 1-1, der Verlauf der rheologischen Eigenschaften in der Vorkalkung bei unterschiedlichen Vorkalkungstemperaturen von 20 – 80 °C ($\Delta T = 20 \text{ K}$) ermittelt.

6.1.1 Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Viskositätsverlauf der progressiven Vorkalkung

Die progressive Vorkalkung wurde mit einem Extrakt aus einer großtechnischen Anlage bei unterschiedlichen Vorkalkungstemperaturen untersucht, um die Temperatur-Verweilzeit-Korrelationen ermitteln zu können. Abbildung 40 zeigt den Verlauf der progressiven Vorkalkung bei den genannten Temperaturen.

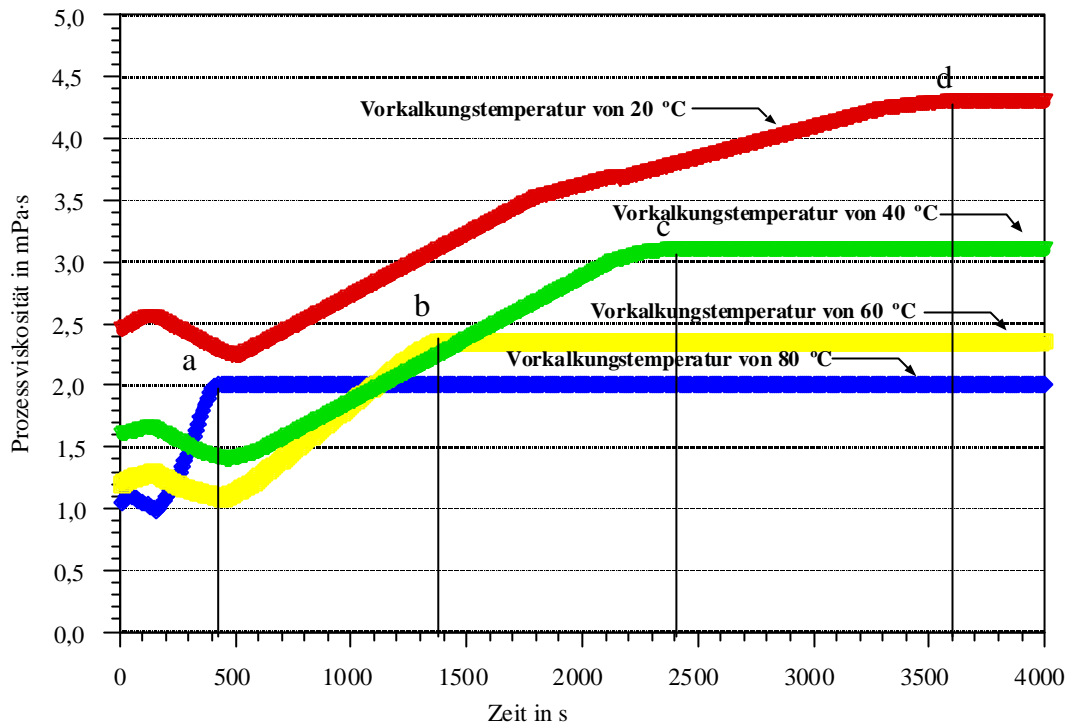


Abb. 40: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Verlauf der progressiven Vorkalkung

Wie man aus der Abbildung 40 entnehmen kann, wurde mit steigender Vorkalkungstemperatur eine kleinere Extraktviskosität (η_{Ex}), eine kleinere Viskosität des vorgekalkten Extraktes (η_{KaSl}) und eine kürzere Reaktionszeit bis zur maximal erreichten Viskosität (a, b, c und d) registriert. Abbildung 41 und Tabelle 27 zeigen den Einfluss der Vorkalkungstemperatur von 20 – 80 °C ($\Delta T = 20 \text{ K}$) auf die Viskosität des Extraktes und vorgekalkten Extraktes.

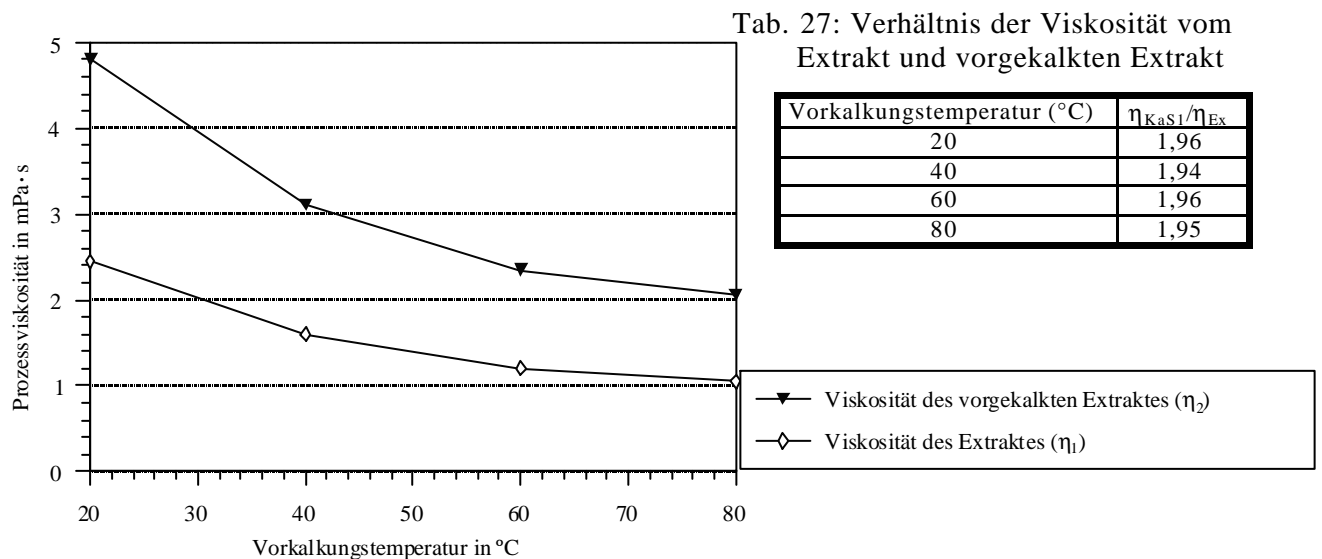


Abb. 41: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Viskosität des Extraktes und des vorgekalkten Extraktes

Aus der Abbildung 41 kann man eine gute Korrelation zwischen der Viskosität des Extraktes und des vorgekalkten Extraktes erkennen. Abbildung 42 zeigt die Korrelation (mit Messsystem Rheoswing ermittelt) zwischen der Viskosität des Extraktes und des vorgekalkten Extraktes im Temperaturbereich von 20 - 80 °C ($\Delta T = 20$ K).

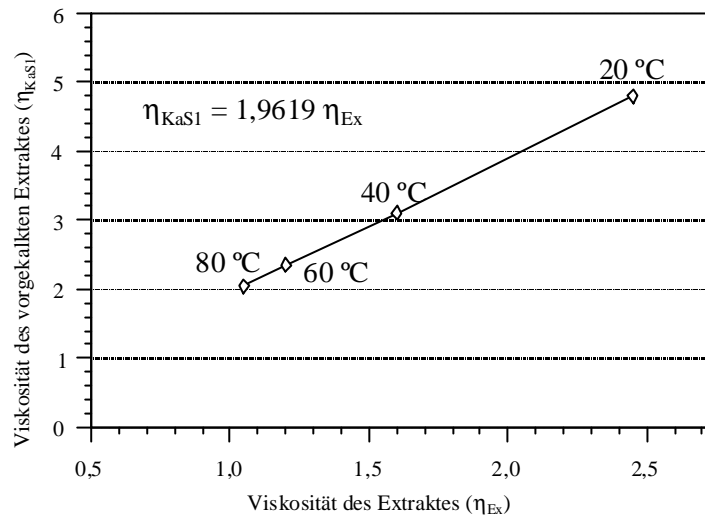


Abb. 42: Verhältnis der Viskosität des Extraktes und des vorgekalkten Extraktes im Temperaturbereich von 20 - 80 °C ($r = 0,9999$)

Wie man in der Abbildung 42 sieht, besteht eine lineare Korrelation zwischen der Viskosität des Extraktes und des vorgekalkten Extraktes. Darüber hinaus ergibt sich unabhängig von der Vorkalkungstemperatur eine ca. 2fache Viskositätszunahme während der progressiven Vorkalkung.

6.1.2 Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Viskositätsverlauf bei einmaligem Kalkmilchzusatz

Die einstufige Vorkalkung sieht im Gegensatz zu progressiven Vorkalkung eine einmalige Zugabe von Kalkmilch bis zum pH-Wert-Endpunkt vor. Die Dehydratation und die Fällungsreaktionen der Kolloidstoffe des Extraktes durch die Einwirkung der Ca^{++} - und OH^- -Ionen kann als Koagulation der Kolloide in einem übersättigten Milieu an Koagulationsmittel (Calciumhydroxid) betrachtet werden. *Kohn (1965)* teilt die Gebiete der Koagulation infolge des Zusatzes des Koagulationsmittels in ein Gebiet der ungesättigten Lösungen, der metastabilen und der labil übersättigten Lösungen ein. Die Koagulation muss nach *Kohn (1965)* so geführt werden, dass sie nur im Gebiet der metastabilen Übersättigung verläuft. Dabei bilden sich im Laufe der Koagulation keine neuen Koagulatteilchen, sondern die Koagulationskeime wachsen zu einem grobkörnigen Niederschlag mit guten Filtrationseigenschaften und relativ kleiner Oberfläche. Die kleine Oberfläche der Kolloidstoffe unterstützt weiterhin, dass die koagulierten Kolloide im Laufe der Hauptkalkung bei einem Überschuss an Koagulationsmittel (Calciumhydroxid) nicht der

Peptisation unterliegen. Bei einem einmaligen Zusatz von Kalkmilch entsteht ein feinkörniger Niederschlag mit einer relativ großen Oberfläche, der im stark alkalischen Gebiet der Hauptkalkung zur Peptisation der Kolloide führen kann. Deswegen spielt heutzutage die einstufige Vorkalkung keine industrielle Rolle mehr. Abbildung 43 zeigt den Viskositätsverlauf des vorgekalkten Extraktes bei der einstufigen Vorkalkung bei unterschiedlichen Vorkalkungstemperaturen in einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C ($\Delta T = 20$ K).

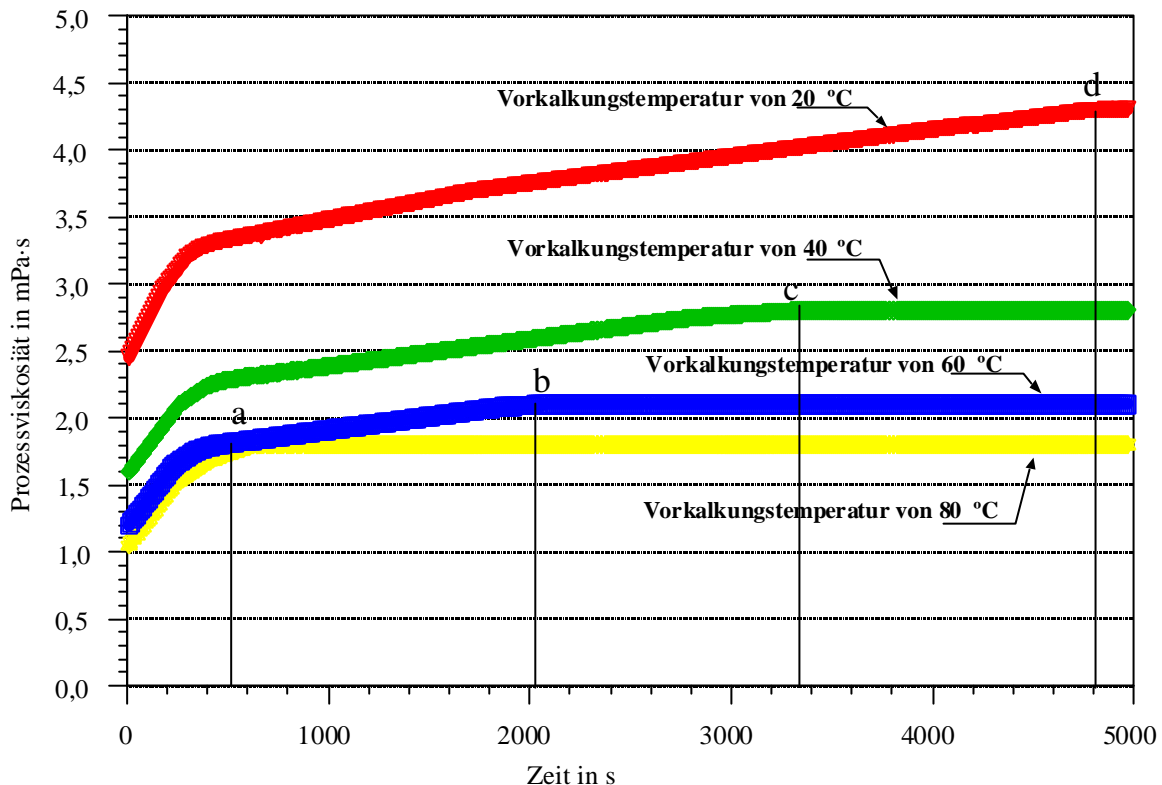


Abb. 43: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Verlauf der einstufigen Vorkalkung

Wie man aus der Abbildung 43 entnehmen kann, bildet sich bei der einmaligen Zugabe der Kalkmilch in die Vorkalkung rasch ein Niederschlag, angezeigt durch den steilen Anstieg der Viskosität. Danach erfolgt langsam weitere Partikelwachstum bis zu einer Endpartikelgröße bzw. einer maximal erreichbaren Viskosität (a, b, c und d). Hier ist im Vergleich zu der progressiven Vorkalkung eine längere Reaktionszeit notwendig. Darüber hinaus findet man bei der Durchführung der einstufigen Vorkalkung ein geringeres Viskositätsverhältnis ($\eta_{\text{KAS I}}/\eta_{\text{Ex}}$) von ca. dem 1,7fachen im Vergleich zu der Durchführung der progressiver Vorkalkung (Faktor 2). Diese Beobachtung kann mit der Bildung eines feinkörnigeren Niederschlages bei der einstufigen Vorkalkung begründet werden.

6.1.3 Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Reaktionszeit

Die Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei der Vorkalkung wurden von verschiedenen Autoren auf der Grundlage von unterschiedlichen Bestimmungsmethoden untersucht (*Teschner 1984* und *Kraus et al. 1997*). Tabelle 28 zeigt den Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Reaktionszeit bis zum Erreichen der maximalen Flockenbildung (bzw. Temperatur-Verweilzeit-Korrelation) bei der Vorkalkung.

Tab. 28: Ergebnisse der rheologischen Ermittlung der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei progressiver und einstufiger Vorkalkung im Vergleich mit den Angaben anderen Autoren

Reaktionstemperatur °C	Reaktionszeit min			
	<i>Teschner (1984)</i>	<i>Kraus et al. (1997)</i> (Gleichung 4)	Rheologisch (einstufig)	Rheologisch (progressiv)
35	23	58,0	62,4	45,7
40	20	52,5	56,7	41,3
55	15	36,0	39,5	28,1
70	7	19,5	22,3	14,9

Abbildung 44 zeigt das Ergebnis der rheologischen Bestimmung der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei progressiver und einstufiger Vorkalkung im Vergleich mit den Angaben von anderen Autoren.

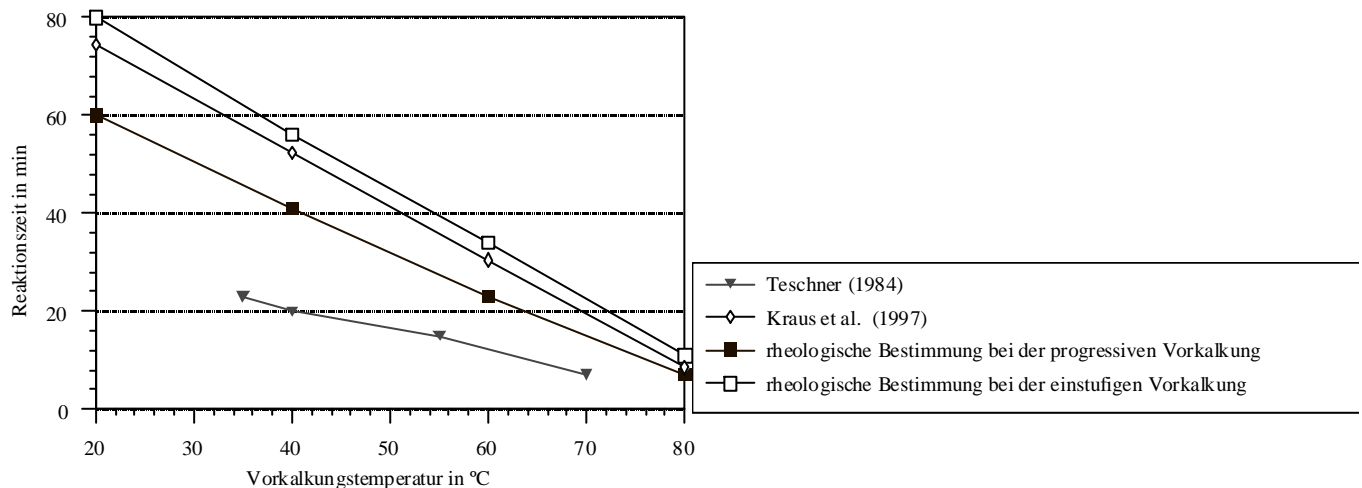


Abb. 44: Rheologische Bestimmung der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei progressiver und einstufiger Vorkalkung im Vergleich mit den Angaben anderen Autoren

Wie in der Abbildung 44 und Tabelle 28 zu erkennen ist, besteht ein Unterschied zwischen der temperaturabhängigen Reaktionszeit der Vorkalkung bei der progressiven und einmaligen Kalkzugabe im Vorkalkungsprozess. Dieser Unterschied ist temperaturabhängig und wird bei höherer Vorkalkungstemperatur geringer. Die ermittelten Verhältnisse zwischen Reaktionstemperatur und Reaktionszeit bei der einstufigen Vorkalkung stimmen weitgehend mit den Untersuchungen von *Kraus et al. (1997)* überein, bei denen die Beziehungen

zwischen Temperatur, Reaktionszeit und maximaler Pectinfällung bei einer 7minütigen Kalkzugabe in einem Extrakt ermittelt wurde. Tabelle 29 zeigt die Korrelation zwischen Reaktionszeit und –temperatur als Produkt von $\vartheta_{VK} \cdot t_{VK}$.

Tab 29: Temperatur-Verweilzeit-Korrelation als Produkt von $\vartheta_{VK} \cdot t_{VK}$

Reaktionstemperatur °C	$\vartheta_{VK} \cdot t_{VK}$			
	<i>Teschner</i> (1984)	<i>Krauset al.</i> (1997) (Geilchung 4)	Rheologisch (einstufig) (Gleichung 27)	Rheologisch (progressiv) (Gleichung 25)
20	-	1490	1592	1178
25	-	1725	1847	1362
30	-	1905	2046	1503
35	805	2030	2184	1599
40	800	2100	2268	1652
45	-	2115	2295	1660
50	-	2075	2265	1625
55	825	1980	2173	1545
60	-	1830	2028	1422
65	-	1625	1827	1254
70	490	1365	1568	1043

Aus der Tabelle 29 kann festgestellt werden, dass die Temperatur-Verweilzeit-Korrelation (als Produkt $\vartheta_{VK} \cdot t_{VK}$) der Vorkalkung in einem Temperaturbereich von ca. 35 - 55 °C (Gebiet der sogenannten kalten Vorkalkung) mehr oder weniger eine Konstante ist. Die Gleichungen 25 - 28 geben die Korrelationen von Temperatur und Verweilzeit während der progressiven und einmaligen Kalkzugabe in die Vorkalkung nach der entwickelten rheologischen Methode wieder.

$$t_{\text{Prog}} = 76,5 - 0,88 \vartheta_{\text{Prog}} \text{ in min (25)}$$

$$\vartheta_{\text{Prog}} = 86,8319 - 1,1333 t_{\text{Prog}} \text{ in } ^\circ\text{C} \quad (26)$$

$$t_{\text{Eins}} = 102,5 - 1,145 \vartheta_{\text{Eins}} \text{ in min} \quad (27)$$

$$\vartheta_{\text{Eins}} = 89,5091 - 0,8731 t_{\text{Eins}} \text{ in } ^\circ\text{C} \quad (28)$$

Durch die Anwendung der genannten Gleichungen kann man die Temperatur-Verweilzeit-Korrelation der Vorkalkung beschreiben. Diese Temperatur-Verweilzeit-Korrelation auf der Grundlage eines rheologischen Messverfahrens bietet eine präzise Einstellungsmöglichkeit der Vorkalkungstemperatur in der Zuckergewinnung. Diese Methodik wurde in mehreren Kampagnen und unterschiedlichen Werken getestet.

6.2 pH-Wert-Führung in der Vorkalkung

Eine praxisorientierte Auslegung der Erkenntnisse aus dem durch rheologische Messung begleiteten Verlauf der Vorkalkung ist die Definition der optimierten pH-Führung bei der progressiven Vorkalkung in großtechnischen Anlagen. Durch die rheologischen Detektion kann man vier unterschiedlichen pH-Wert-Bereiche erkennen. Diese sind:

1. $8,0 \leq \text{pH} \leq 8,5$: Bereich der Ladungsänderung der Kolloidstoffe
2. $8,5 \leq \text{pH} \leq 10,0$: Bereich der Vorreaktionen zur Flockenbildung, wie Dehydratation von Eiweißstoffen
3. $10,0 \leq \text{pH} \leq 11,0$: Bereich weiterer Vorreaktionen und Flockenbildung
4. $11,0 \leq \text{pH} \leq 11,4$: Bereich des optimalen Flockungspunktes und der Reifereaktionen von Flocken vor dem Eintritt in das hochalkalische Gebiet der Hauptkalkung

Aus den gewonnenen Erkenntnissen kann geschlussfolgert werden, dass bei einem pH-Wert unter ca. 8,0 (vor der Ladungsänderung) keine Adsorption der vorhandenen Kolloide sondern eine Desorption der Kolloide aus der Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle (Calciumcarbonatkonzentrat-Rücknahme) stattfinden kann. Daher soll bei der Durchführung der Vorkalkung ein pH-Wert von mindesten 8,0 - 8,5 (bei der sog. kalten Vorkalkung von ca. 9,0) in der ersten Vorkalkungskammer eingehalten werden, um eine eventuelle Desorption der Kolloidstoffe sowie einen Kontaminationsausbruch bei der sogenannten kalten Vorkalkung zu vermeiden.

Die notwendigen Vorreaktionen zur Flockenbildung beginnen (Vorkalkungstemperatur von ca. 55 °C) überhalb eines pH-Wertes von ca. 8,5 - 9,0 an. Die Flockenbildung beginnt überhalb eines pH-Wertes von ca. 10,0 und erreicht ihre maximale Reaktionsgeschwindigkeit beim einem pH-Wert von ca. 11,0. Der optimale Flockungspunkt wird später bei einem pH-Wert von ca. 11,4 erreicht.

Wenn man von einer Vorkalkungsanlage (*Brieghel-Müller* mit sieben Kammern; $\vartheta_{\text{Prog}} = 55 \text{ °C}$; $t_{\text{Prog}} = 28 \text{ min}$ nach Gleichungen 25 und 26) ausgeht, liegt in jeder Kammer eine Verweilzeit von ca. vier Minuten vor.

In der ersten Kammer soll ein pH-Wert von ca. 8,0 - 8,5 erreicht werden. Die notwendige Reaktionsdauer bis zur Flockenbildung beträgt ($\vartheta_{\text{Prog}} = \text{ca. } 55 \text{ °C}$) etwa sieben Minuten. Das bedeutet, dass ca. zwei Kammern bis zum pH-Wert von ca. 10,0 notwendig sind (pH-Wert von ca. 10,0 in 3. Kammer). Die Reaktionsdauer der Flockenbildung bis zur maximalen Flock bei einem pH-Wert von ca. 11,0 beträgt ca. 8 min (zwei Kammern). Aus dem rheologischen Verlauf der Vorkalkung kann abgeleitet werden, dass für die Einhaltung des optimalen Flockungspunktes (pH-Wert ca. 11,4) und der Reifereaktionen ca. 8 min notwendig sind.

Diese Verweilzeit kann in zwei Vorkalkungskammern erreicht werden. Abbildung 45 zeigt die optimale pH-Wert-Führung in der Vorkalkung nach dem entwickeltem Konzept

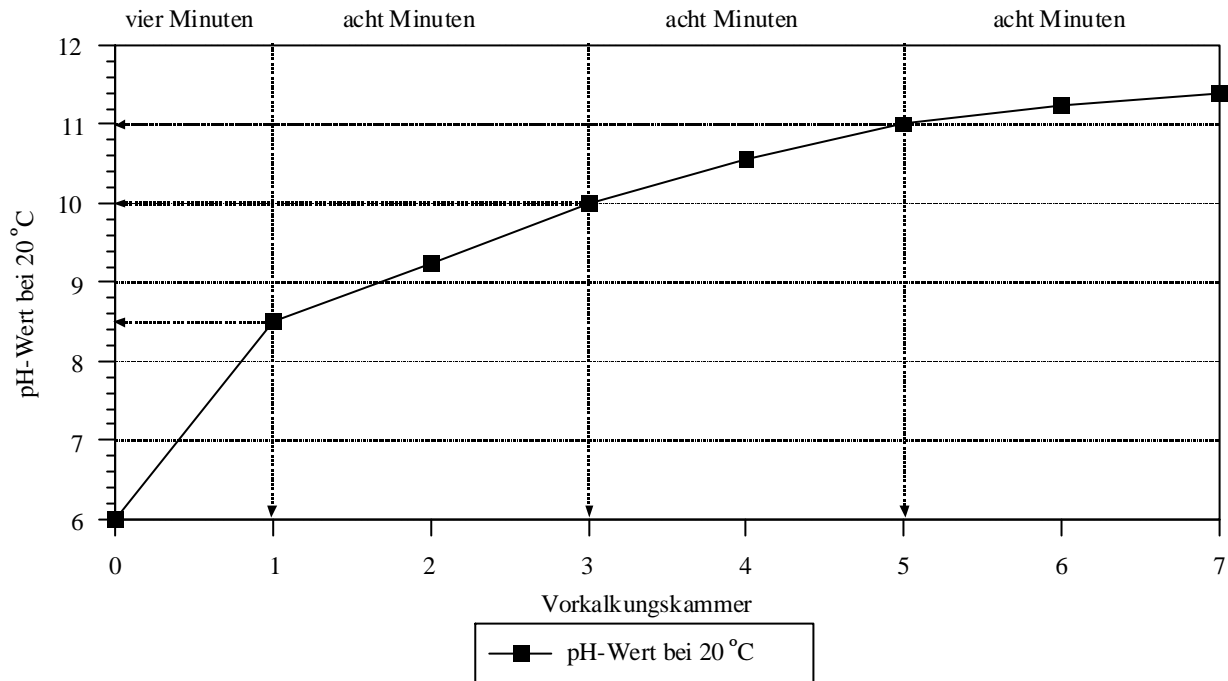


Abb. 45: Konzept zur optimalen pH-Wert-Führung der Vorkalkung

Die vorgeschlagene pH-Wert-Führung wurde in der Kampagne 2001 in verschiedenen Werken eingesetzt. Dabei konnte prinzipiell die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation nachgewiesen den FK-Wert verbessert werden.

6.3 Rheologische Detektion des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt der Vorkalkung

Während der Vorkalkung durch Zugabe von Kalkmilch geschieht der Übergang der kolloidal gelösten hochmolekularen Bestandteile des Extraktes zu einer aus groben Partikeln gebildeten Struktur. Grundlage der rheologischen Messung ist der sogenannte hydrodynamische Durchmesser eines Moleküls bzw. einer Partikelstrukturierung. Die Viskositätsänderung in der Vorkalkung kann man deshalb als Maß für die Strukturbildung der Kolloidstoffe betrachten. Sie kann durch ein kontinuierliches Messsystem mit hoher Empfindlichkeit erfasst und für Ermittlung des optimalen Flockungspunktes verwendet werden.

Durch Zugabe der Kalkmilch zum Extrakt ändert sich die Viskosität des gekalkten Extraktes infolge zweier Faktoren:

- Einfluss der zugegebenen Kalkmilch auf den Trockensubstanzgehalt und hierbei auf die Viskosität des gekalkten Extraktes (Nullversuch).

b. Partikelgrößenänderung infolge Strukturierung der Kolloide. Die Viskositätsänderung ist dabei von pH-Wert, Vorkalkungstemperatur, Pufferkapazität des Extraktes sowie der Art und Konzentration der hochmolekularen Bestandteile des Extraktes abhängig.

Für die rheologische Ermittlung des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung wird die Kalkmilch in gleichbleibender Menge pro Zeiteinheit (z. B. 1 ml/min für 2500 ml Extrakt) zum temperierten Extrakt zugegeben. Wenn man die Viskositätsänderungen des gekalkten Extraktes pro Zeiteinheit ($\Delta\eta/\text{min}$ in mPa·s/min) während der genannten Kalkung bezogen auf den pH-Wert aufträgt, bekommt man als Integralwert ein Maß für die Geschwindigkeit der Partikelgrößenänderungen bei dem jeweiligen pH-Wert. Abbildung 46 zeigt die typische Messkurve. Die Viskositätsänderung stellt dabei die Strukturbildungsgeschwindigkeit als Effekt der Extraktalkalisierung dar.

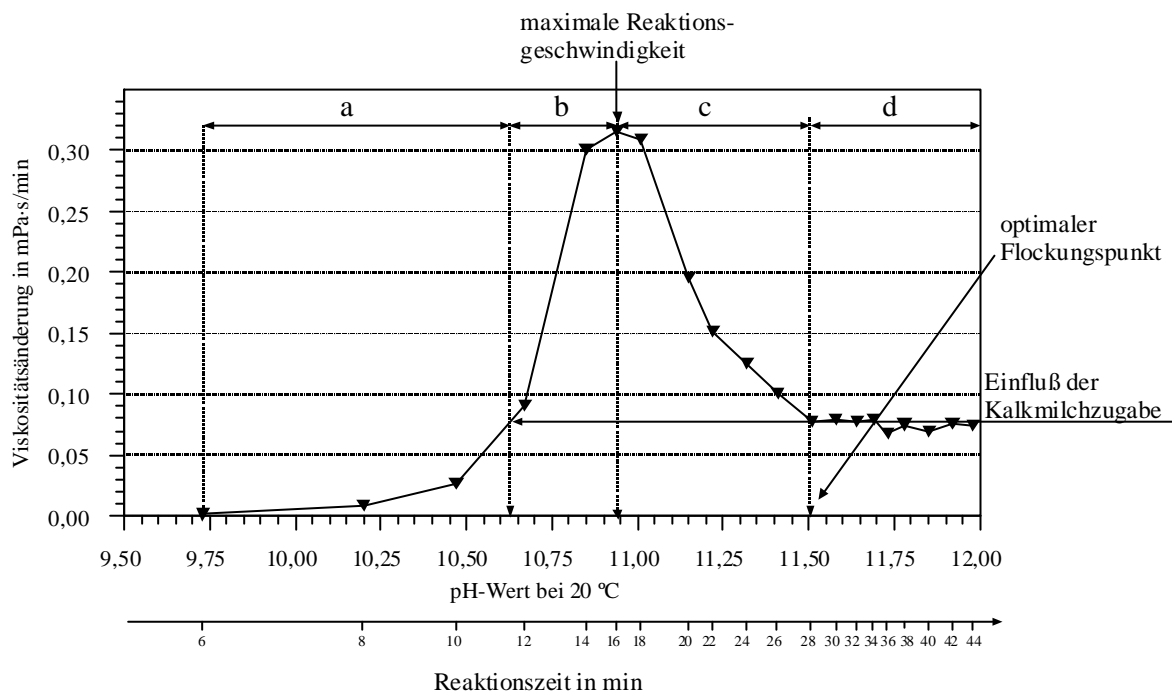


Abb. 46: Die Geschwindigkeit der Viskositätsänderungen während der Vorkalkung

Wie man aus der Abbildung 46 erkennen kann, wurden unterschiedliche pH-Wert abhängige Geschwindigkeiten der Viskositätsänderungen (durch Zugabe der Kalkmilch) während der Vorkalkung registriert. In der ersten Phase (Abschnitt a) wurde bis zu einem pH-Wert von ca. 10,5 eine geringe Viskositätsänderung des Extraktes festgestellt. Diese beruht auf der Dehydratation der Kolloide vor der Koagulation. Danach wurde mit steigendem pH-Wert von 10,5 auf 10,8 - 11,0 (Abschnitt b) ein rascher Anstieg der Geschwindigkeit der Partikelgrößenänderung bis zu einem maximalen Wert registriert.

Nach diesem maximalen Wert wurde ein Abfall in der Kurve (Abschnitt c) festgestellt, bis sich ein nahezu gleichbleibender Wert einstellt. Bei weiterer Alkalisierung (Abschnitt d)

wurde nur noch eine kleine konstante Änderung der Viskosität und folglich auch stattfindende Partikelaggregation registriert. Dieser Bereich beschreibt die Viskositätszunahme durch den Einfluss der Kalkmilchzugabe auf den Gesamttrockensubstanzgehalt des gekalkten Extraktes. Deshalb kann man die Schnittstelle zwischen Abschnitt c und d als optimalen Flockungspunkt der Vorkalkung annehmen.

Zur Überprüfung der Einsatzmöglichkeit und der Reproduzierbarkeit der rheologischen Bestimmungsmethode des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung im großtechnischen Maßstab wurden im Verlauf der Kampagne 1999 Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde der optimale Flockungspunkt der Vorkalkung regelmäßig rheologisch erfasst. Abbildung 47 zeigt die ermittelten Ergebnisse des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung des Extraktes aus der technischen Anlage.

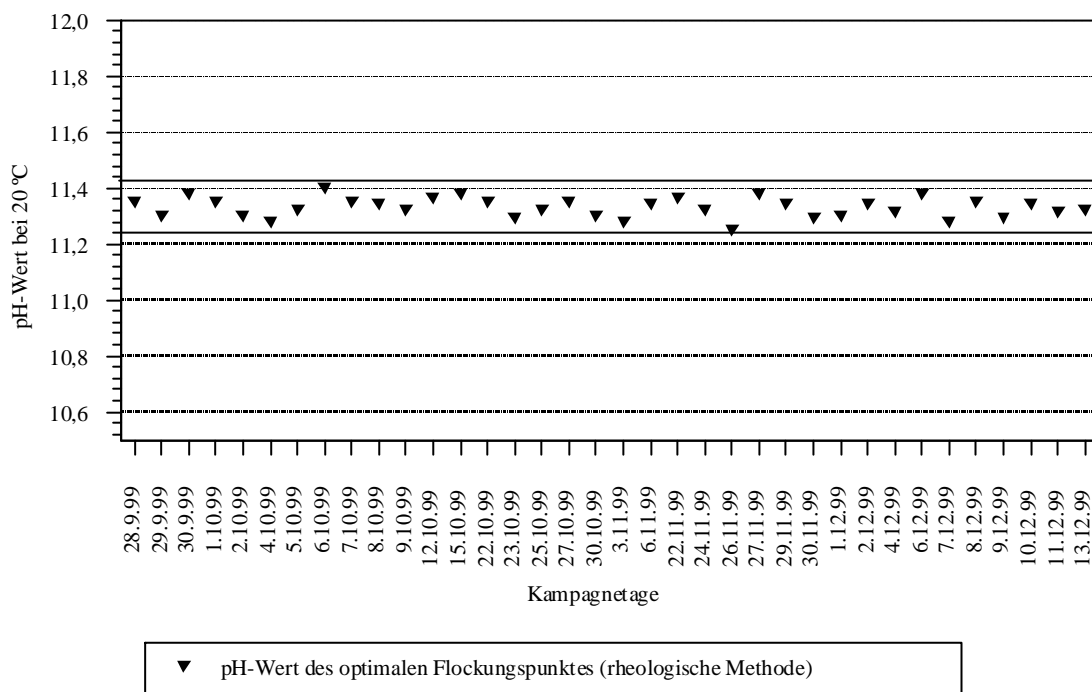


Abb. 47: Untersuchungsergebnisse des optimalen Flockungspunktes im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“

Aus der Abbildung 47 (36 Einzelversuche an unterschiedlichen Kampagnetagen vom 28.9-13.12.99) kann man feststellen, dass der optimale Flockungspunkt der Vorkalkung im Verlauf der Kampagne 1999 im „Werk A“ in einem Bereich von 11,25 - 11,40 liegt. Die ermittelten Ergebnisse zeigen dabei einen Mittelwert bezogen auf den pH-Wert von 11,33. Zum Vergleich des Ergebnisses mit anderen Bestimmungsmethoden wurde in der Kampagne 1999 der optimale Flockungspunkt nach der photometrischen Methode (*Kraus et al. 1997*) bestimmt. Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse der zwei genannten Bestimmungsmethoden zur Ermittlung des optimalen Flockungspunktes während der Kampagne 1999.

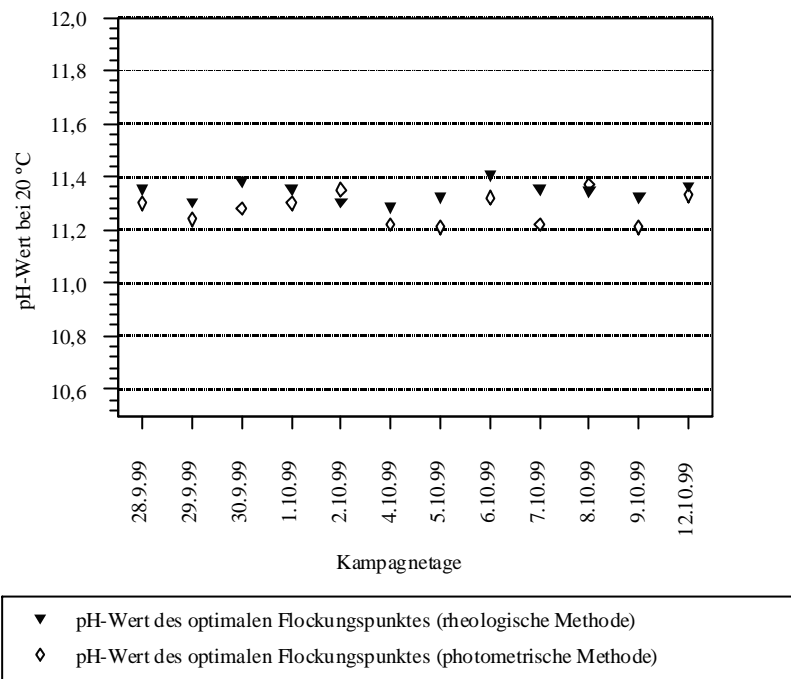


Abb. 48: Vergleich der rheologischen und photometrischen Bestimmungsmethode des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung

Wie man in der Abbildung 48 sieht, wurde bei der Bestimmung des pH-Wertes des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung eine gute Übereinstimmung zwischen der rheologischen und der photometrischen Methode festgestellt. Der optimale Flockungspunkt der Vorkalkung bei der rheologischen Methode liegt im Durchschnitt ca. 0,15 pH-Wert-Einheiten über der photometrischen Ermittlung des optimalen Flockungspunktes (nur zweimal liegen der optimale Flockungspunkt der Vorkalkung bei der photometrischen Methode höher als die rheologischen Ermittlung). Die rheologische Bestimmung des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung ist im Vergleich zu der photometrischen Bestimmungsmethode als eine effizientere Methode (schnell, einfach) zu betrachten, die eine unmittelbare Ermittlung des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung bei den betrieblichen Bedingungen der Vorkalkung (Temperatur und Verweilzeit) ermöglicht. Darüber hinaus bietet die rheologische inline-online-Messung im Vergleich zur Durchführung einer Probenpräparation als in-Situ-Messung eine direkte Ermittlung des optimalen Flockungspunktes. Die rheologische Methode ist nach den Untersuchungsergebnissen eine reproduzierbare und nachvollziehbare Methode, die durch einen integrierten Rechner des Prozessleitsystems direkt verarbeitet werden kann.

6.4 Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den optimalen Flockungspunkt

Die chemischen Reaktionen, die zur Neutralisierung der Säuren und Fällung der Kolloide während der Vorkalkung führen, sind von der Temperatur abhängig. Sie werden durch Zunahme der Vorkalkungstemperatur beschleunigt. Die Beschleunigung der

Fällungsreaktionen bei einer höheren Vorkalkungstemperatur führt zu einer Verschiebung des optimalen Flockungspunktes. Abbildung 49 zeigt den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Verschiebung des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt der Vorkalkung (mittels photometrischer Methode). In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss der Zeit auf die Fällungsreaktionen bei unterschiedlichen Vorkalkungstemperaturen nach Temperatur-Verweilzeit-Korrelationen von *Kraus et al. (1997)* berücksichtigt.

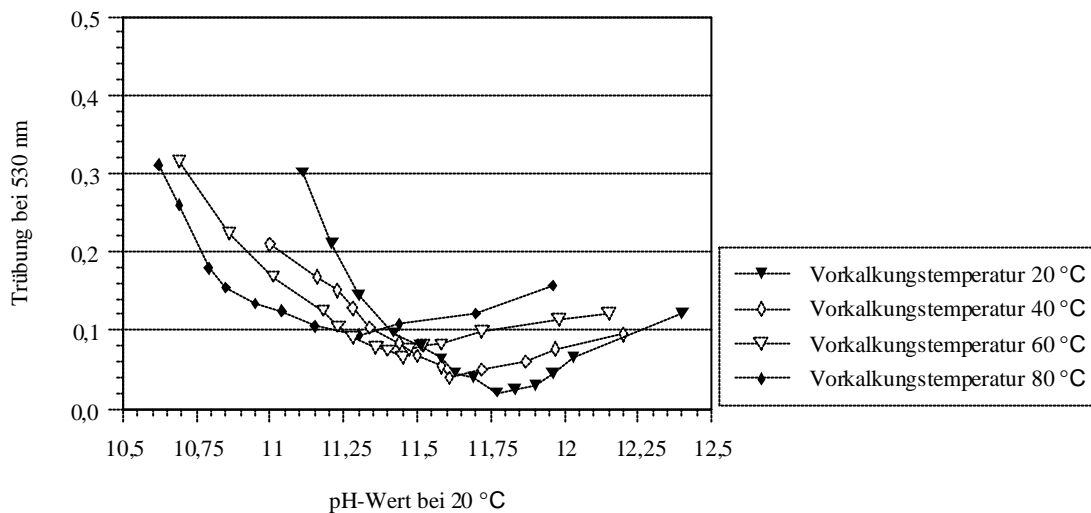


Abb. 49: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des optimalen Flockungspunktes bei einem Extrakt (photometrisches Messverfahren)

Wie Abbildung 49 zeigt, sinkt mit steigender Vorkalkungstemperatur der pH-Wert des optimalen Flockungspunktes. Tabelle 30 zeigt den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Verschiebung des pH-Wertes den optimalen Flockungspunkt.

Tab. 30: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den pH-Wert des optimalen Flockungspunktes

Vorkalkungstemperatur in °C	pH-Wert des optimalen Flockungspunktes
20	11,77
40	11,61
60	11,45
80	11,30

Aus der Tabelle 30 kann man eine Verschiebung der Lage des optimalen Flockungspunktes von 0,080 pH-Wert-Stufen pro 10 K erkennen. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde der Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung mittels der rheologischen Methode untersucht. Abbildung 50 zeigt das Ergebnis der rheologischen Untersuchungen zur Feststellung des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des optimalen Flockungspunktes.

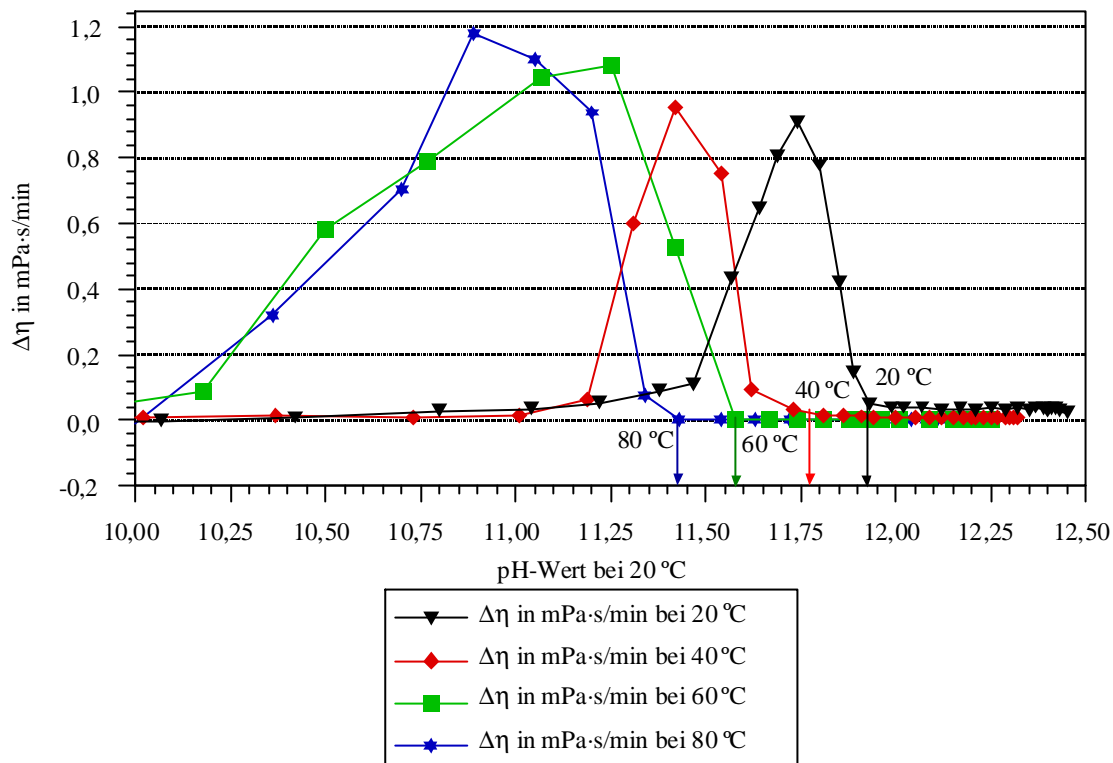


Abb. 50: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des optimalen Flockungspunktes bei einem Extrakt (rheologisches Messverfahren)

Durch Auswertung der Abbildung 50, die eigentlich die Partikelgrößenänderungen in der Vorkalkung bei den gegebenen Vorkalkungstemperaturen beschreibt, kann man die Abhängigkeit des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt von der Vorkalkungstemperatur feststellen. Hier stellt man ebenso (wie bei der photometrischen Ermittlung) eine pH-Wert-Verschiebung von ca. 0,080 pH-Wert-Stufen pro 10 K fest. Tabelle 31 zeigt den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Verschiebung des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt (infolge einer Begünstigung der Fällungsreaktionen bei der höheren Vorkalkungstemperatur) bestimmt durch das rheologische Messverfahren.

Tab. 31: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den pH-Wert des optimalen Flockungspunktes

Vorkalkungstemperatur in °C	pH-Wert des optimalen Flockungspunktes
20	11,92
40	11,76
60	11,58
80	11,42

Ein Vergleich zwischen den genannten Methoden (photometrische und rheologische Methode) zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des optimalen Flockungspunktes der Vorkalkung. Wie aus den Tabellen 30 und 31 entnommen werden kann, wurde bei der rheologischen Methode ein höherer pH-Wert von ($\Delta\text{pH} \approx 0,15$) im Vergleich zu photometrischen Methode ermittelt.

Da bei der photometrischen Methode keine direkte Messung am gekalkten Extrakt während der Vorkalkung und unter Vorkalkungsbedingungen möglich ist, entstehen zufällige Fehler, deren Größenordnung von der Probenahme und Probenbehandlung vor der Bestimmung der Extinktion abhängig ist. Die rheologische Methode bietet dagegen ein direktes Messverfahren während der Vorkalkung unter den tatsächlichen Vorkalkungsbedingungen. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der photometrischen bzw. rheologischen Methoden kann auf diese Tatsache zurückgeführt werden.

6.5 Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualitätsmerkmale des Extraktes

Über den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualitätsmerkmale des gereinigten Extraktes wurde von unterschiedlichen Autoren berichtet (*Spengler et al. 1932, Madsen und Nielsen 1978, Madsen 1988, Faviell et al. 1991, Kraus et al. 1997 und Ajdari Rad 1998*). Zur Ermittlung des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Qualitätsmerkmale des gereinigten Extraktes wurden zwei Versuchsreihen im Labormaßstab und im großtechnischen Maßstab durchgeführt. Die Untersuchungen im Labormaßstab wurden mit Extrakten aus frischen sowie alterierten Zuckerrüben, aus Langzeitlagerungsversuchen durchgeführt. Die Untersuchungen im großtechnischen Maßstab erfolgten in den Kampagnen 1999 und 2000 im „Werk B“.

6.5.1 Labormaßstab

Unter Qualitätsmerkmalen des gereinigten Extraktes versteht man alle Eigenschaften und Merkmale, die direkt oder indirekt Saccharoseausbeute und Zuckerqualität beeinflussen können und eine einwandfreie Eindickung und Kristallisation des gereinigten Extraktes ermöglichen. Das sind Thermostabilität, Farbe, Kalksalzgehalt, Invertzuckergehalt und Amidgehalt des gereinigten Extraktes. Darüber hinaus sind effektive Alkalität und Filterierbarkeit des Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation weitere Kriterien zur Beurteilung der Effektivität der Extraktreinigung.

Zur Überprüfung des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes wurde in einer Untersuchungsreihe im Labormaßstab der Einfluss der Vorkalkungstemperatur von 20 – 80 °C ($\Delta T = 10 \text{ K}$) auf die Qualität der gereinigten Extraktes durch die Verarbeitung eines Extraktes unter standardisierten Bedingungen festgestellt. Um den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes bei der Verarbeitung der alterierten Zuckerrüben ermitteln zu können, wurden Lagerungsversuche durchgeführt. Die Extrakte aus den Lagerungsversuchen wurden ebenfalls unter standardisierten Bedingungen und bei der Vorkalkungstemperaturen von 20 - 60 °C

($\Delta T = 20 \text{ K}$) bis zum gereinigten Extrakt verarbeitet. Tabellen 50 und 51 (siehe Anhang) zeigen die wichtigsten Analysenergebnisse der Extraktreinigungsversuche mit den unterschiedlichen Vorkalkungstemperaturen. Abbildung 51 zeigt die Einwirkung der Vorkalkungstemperatur auf die Farbe des Filtrates der 2. Carbonatation im Labormaßstab.

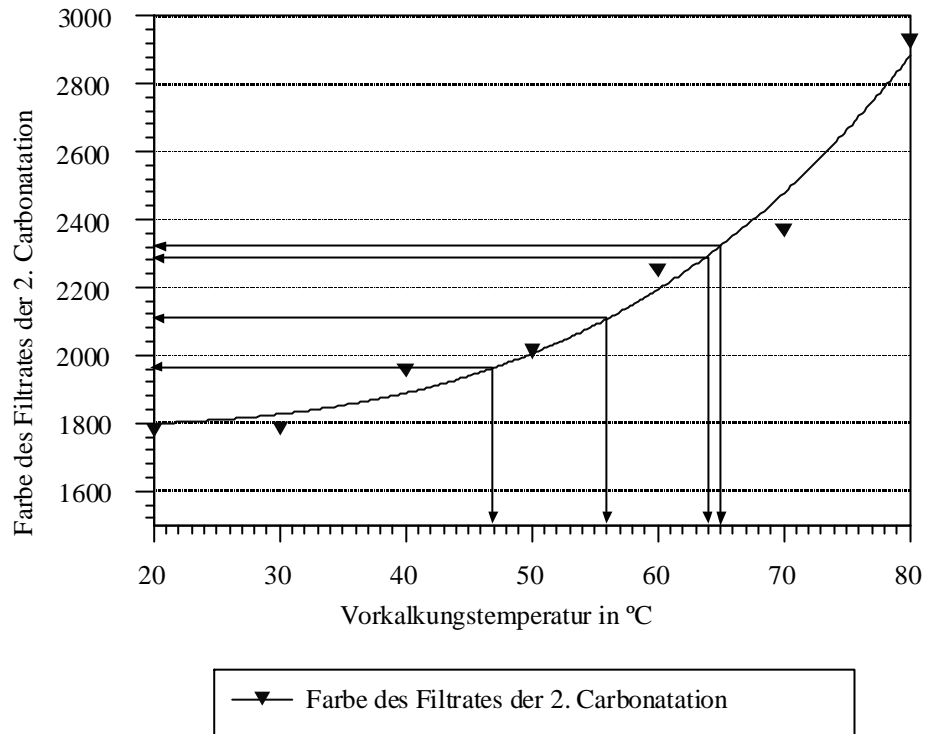


Abb. 51: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Farbe des Filtrates der 2. Carbonatation

In der Abbildung 51 kann man das vorhandene Potential der Farbabnahme eines gereinigten Extraktes bei der Reduzierung der Vorkalkungstemperatur sehen. Gleichung 27 beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen der Vorkalkungstemperatur und der Farbe des gereinigten Extraktes bei der Verarbeitung eines Extraktes im Labormaßstab ($r = 0,9870$).

$$F_{\text{DüS2}} = 1799 + 3,222 \cdot \vartheta_{\text{VK}}^{2,988} \quad (27)$$

Abbildung 52 zeigt den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Extraktreinigungseffekt im Labormaßstab.

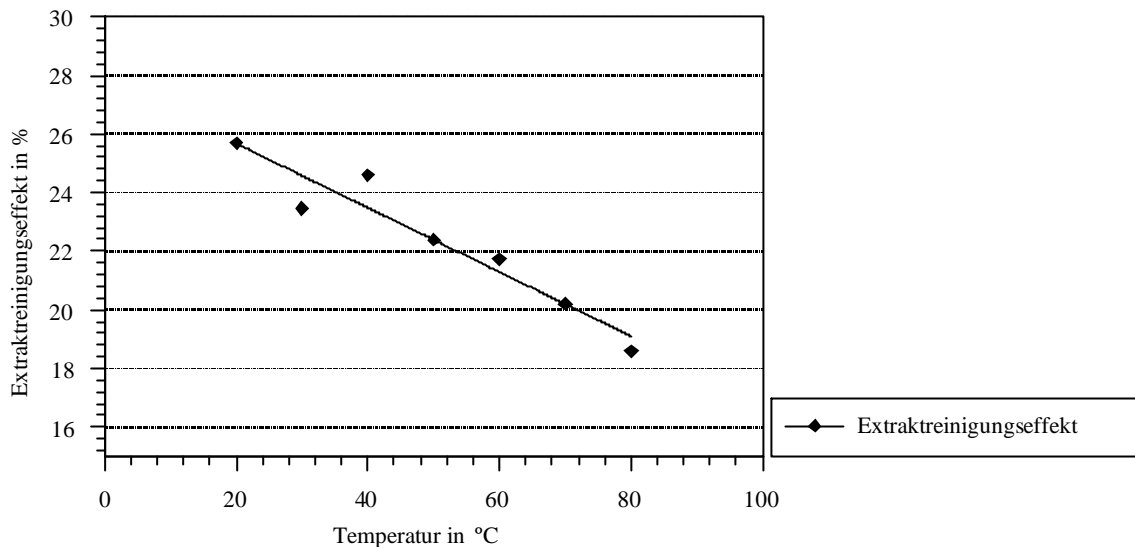


Abb. 52: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Extraktreinigungseffekt ($r = 0,9590$)

Aus der Auswertung der ermittelten Relation kann der mathematische Zusammenhang zwischen der Vorkalkungstemperatur und den Extraktreinigungseffekt (Gleichung 28) quantifiziert werden ($r = 0,9590$).

$$\mu_{Ex} = 27,857 - 0,1094 \cdot \vartheta_{VK} \quad (28)$$

Wie aus den Analyseergebnissen in der Tabellen 50 und 51 (siehe Anhang) sowie aus der Abbildungen 51 und 52 festgestellt werden kann, benachteiligt die Zunahme der Vorkalkungstemperatur die Qualitätsmerkmale des gereinigten Extraktes. Mit steigender Vorkalkungstemperatur wurde eine Verdopplung der Farbe des gereinigten Extraktes (bei einer Temperaturerhöhung der Vorkalkung von 60 °C) sowie eine Reduzierung des Extraktreinigungseffektes z. B. bei einem Extrakt von ca. 4% (zwischen 20 °C und 60 °C) festgestellt. Die Abnahme des Extraktreinigungseffektes liegt bei der Verarbeitung alterierter Zuckerrüben wie der Rüben aus den Mieten (ca. 5,5 % zwischen 20 - 60 °C) und der Kühlraumrüben (ca. 6,5 % zwischen 20 - 60 °C) noch extremer, d. h. der Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Extraktreinigungseffekt ist von der Qualität des Ausgangsmaterials abhängig. Darüber hinaus wurde bei steigender Vorkalkungstemperatur eine Abnahme der effektiven Alkalität und einer Zunahme des Kalksalzgehaltes des gereinigten Extraktes (Filtrat der 2. Carbonatation) festgestellt.

6.5.2 Großtechnischen Maßstab

Um die Praxisrelevanz der Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes zu zeigen, wurden in der Kampagnen 1999 und 2000 im „Werk B“ Versuche im technischen Maßstab durchgeführt.

Darüber hinaus wurden zur Feststellung der Reproduzierbarkeit der ermittelten Ergebnisse im technischen Maßstab mehrmals bei der Vorkalkung eine heiße und kalte Fahrweise gefahren. Tabelle 32 zeigt die eingestellte Vorkalkungstemperatur in den Kampagnen 1999 (Vorversuche) und 2000.

Tab. 32: Eingestellte Vorkalkungstemperaturen in den Kampagnen 1999 und 2000 im „Werk B“

Datum	heiße Vorkalkung	kalte Vorkalkung
9.11.99	62,0	-
10.11.99	-	56,0
11.11.99	64,0	-
Mittelwert	63,0	56,0
10.10.00	60,0	-
11.10.00	63,0	-
12.10.00	-	44,5
13.10.00	-	45,0
16.10.00	63,6	-
17.10.00	59,4	-
18.10.00	-	43,6
19.10.00	-	42,2
Mittelwert	61,5	43,9
5.12.00	62,5	-
7.12.00	-	45,8
8.12.00	-	44,6
Mittelwert	62,5	45,2

Für die heiße Fahrweise der Vorkalkung wurden vier Plattenwärmetauscher für die Einhaltung der eingestellten Vorkalkungstemperatur in Betrieb genommen. Für die kalte Fahrweise der Vorkalkung wurden zwei Vorkalkungswärmer auf die Hauptkalkungserwärmung umgeschaltet. Abbildungen 53 und 54 zeigen das Schema der Wärmeschaltung bei der kalten bzw. heißen Fahrweise der Vorkalkung im „Werk B“ in der Kampagne 2000.

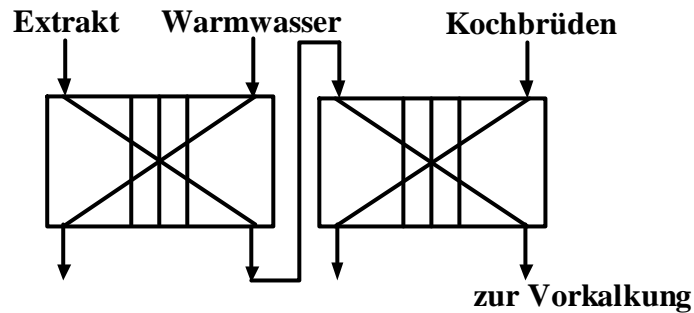


Abb. 53: Wärmeschaltung bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung im „Werk B“ in der Kampagne 2000

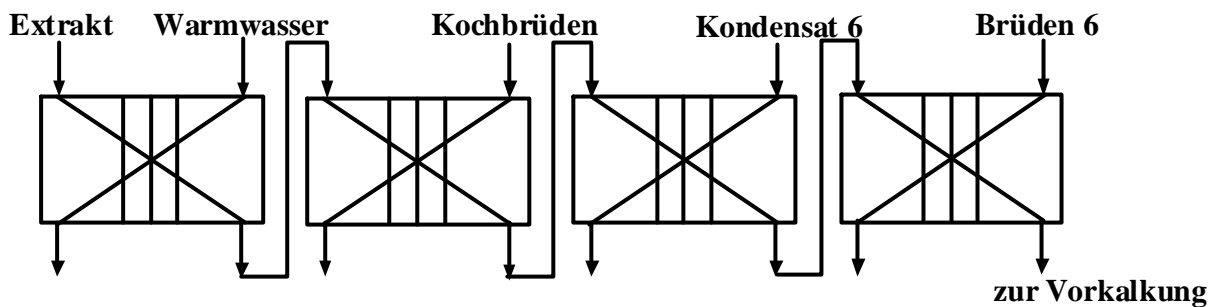


Abb. 54: Wärmeschaltung bei der heißen Fahrweise der Vorkalkung im „Werk B“ in der Kampagne 2000

6.5.3 Farbe des Filtrates der 1. bzw. 2. Carbonatation und des Dicksaftes

Die Abbildungen 78 und 79 (siehe Anhang) zeigen den Einfluss der kalten bzw. heißen Fahrweise der Vorkalkung auf die Farbe des Filtrates der 1. bzw. der 2. Carbonatation sowie des Dicksaftes. Wie man aus den Abbildungen 78 und 79 (siehe Anhang) ersehen kann, wurde bei der Durchführung der kalten Fahrweise der Vorkalkung eine geringere Farbe des Filtrates der 1. bzw. 2. Carbonatation und des Dicksaftes festgestellt. Abbildung 55 zeigt die Einwirkung der Vorkalkungstemperatur auf die Farbe des Dicksaftes im „Werk B“.

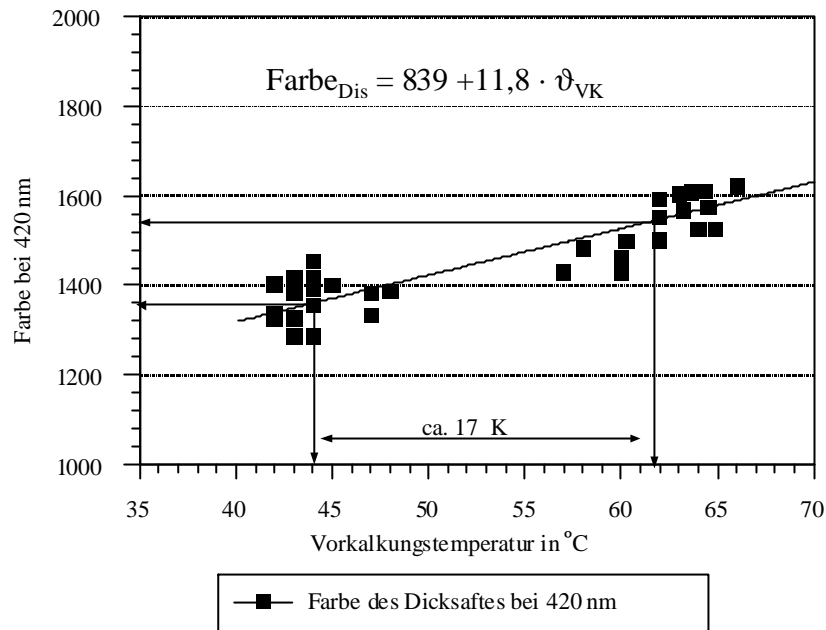


Abb. 55: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Farbe des Dicksaftes ($r = 0,9328$)

Wie aus der Abbildung 55 entnommen werden kann, entsteht bei einer Reduzierung der Vorkalkungstemperatur von ca. 17 K (von 61,5 °C bei der heißen Fahrweise auf 43,9 °C bei der kalten Fahrweise) eine Farbabnahme des Dicksaftes von ca. 200 IE.

6.5.4 Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes

Abbildung 56 zeigt den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes.

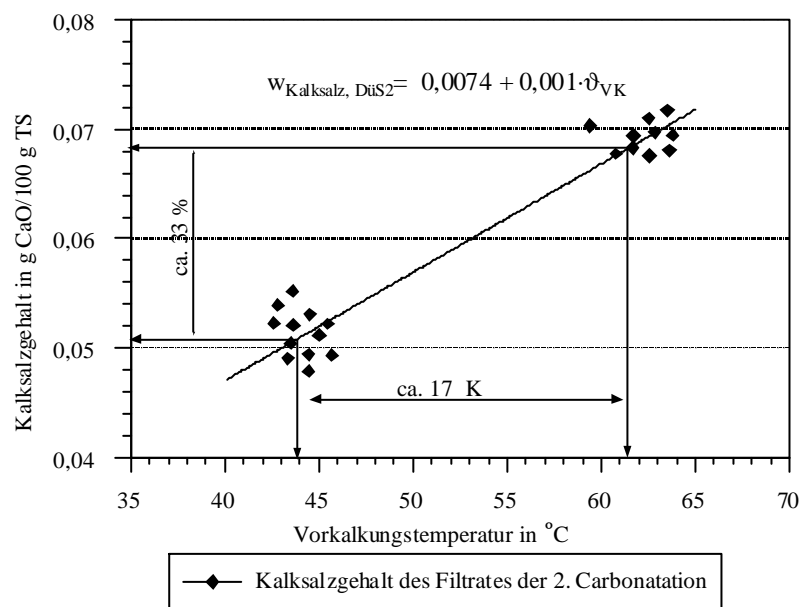


Abb. 56: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes ($r = 0,9100$)

Wie man aus der Abbildung 56 erkennt, wurde bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung ein geringerer Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes (von ca. 0,051 g CaO/100 g TS) im Vergleich mit der heißen Fahrweise der Vorkalkung (von ca. 0,068 g CaO/100 g TS) festgestellt. Die Erhöhung des Kalksalzgehaltes des gereinigten Extraktes kann auf die Zunahme der alkalitätsmindernder Komponenten bei der heißen Fahrweise der Vorkalkung zurückgeführt werden.

6.5.5 Extraktreinigungseffekt

Bei der Ermittlung des Extraktreinigungseffektes werden die Reinheit des Extraktes und des gereinigten Extraktes berücksichtigt. Obwohl der Extraktreinigungseffekt nicht naturgemäß über die Zusammensetzung der verbliebenen Nichtsaccharosestoffe und ihren Einfluss auf die weiteren Prozessschritte der Saccharosegewinnung aussagt, genügt nach *Teschner (1984)* diese Angabe für die laufende Prozesskontrolle. Abbildung 57 zeigt den Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Extraktreinigungseffekt in eigenen Untersuchungen.

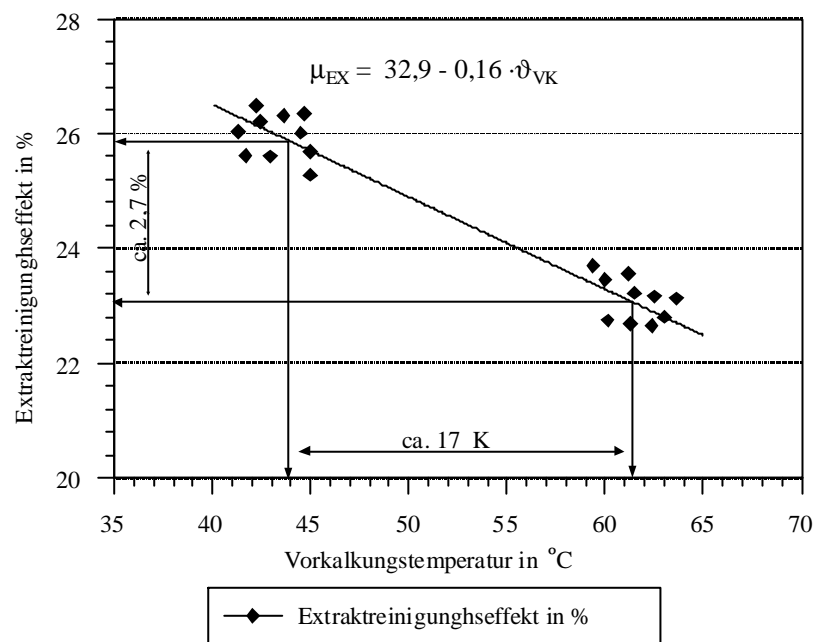


Abb. 57: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf den Extraktreinigungseffekt ($r = 0,9260$)

Wie man in der Abbildung 57 sieht, resultiert bei einer Reduzierung der Vorkalkungstemperatur um ca. 17 K eine Erhöhung des Extraktreinigungseffektes um ca. 2,7 % (von ca. 23,10 % bei der heißen Fahrweise auf ca. 25,84 % bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung).

6.5.6 Weitere Beobachtungen bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung

Die kalte Fahrweise der Vorkalkung wurde im „Werk B“ im Zeitraum vom 18.10.00 bis 11.11.00 weiter untersucht. Vom 05.11.00 bis 11.11.00 ergaben sich wegen einer starken

Kontamination des Extraktes, der sich bis zu den Vorkalkungskammern ausbreitete, enorme Filtrationsschwierigkeiten. Hierbei wurden folgende Ereignisse beobachtet:

1. Ablagerung der Schleimstoffe im Wärmetauscher des Extraktes vor der Vorkalkung
2. Abnahme des pH-Wertes in der 1. Vorkalkungskammer
3. Zunahme des Filterdrucks beim Filtrieren der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation

Diese Ergebnisse belegen die Sensibilität der kalten Fahrweise der Vorkalkung gegenüber einer mikrobiellen Kontamination. Bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung ist zu beachten, dass der pH-Wert der 1. Vorkalkungskammer ständig aufgenommen wird. Zur Bekämpfung einer eventuellen Kontamination muss ein pH-Wert von ca. 8,5 - 9,0 beibehalten werden.

7 Rheologische Detektion des Verlaufes der Hauptkalkung

Die Veränderungen im Verlauf der Hauptkalkung wurde wie folgt ermittelt: Vorgekalkter Extrakt wurde bis zu einer Alkalität von ca. 1,1 g CaO/100 ml mittels Zugabe von Kalkmilch alkalisiert und dann innerhalb von ca. 5 Minuten auf 85 °C erwärmt. Abbildung 58 zeigt einen typischen Kurvenverlauf, den man bei der zeitlichen Erfassung der rheologischen Veränderungen in der Vorkalkung und in der Hauptkalkung erhalten kann.

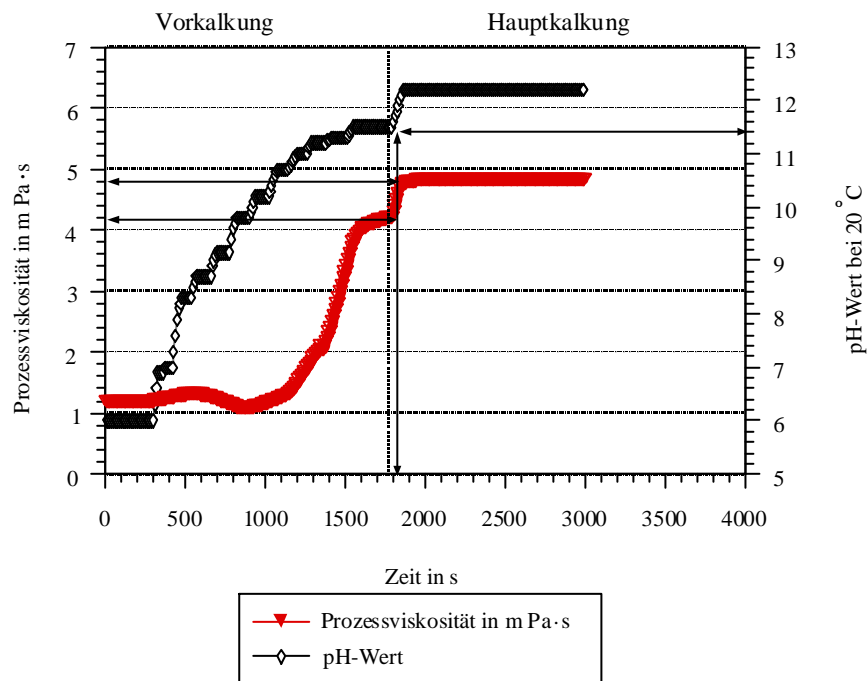


Abb. 58: Analyse des Prozessviskositätsverlaufes der Vor- und der Hauptkalkung

Wie man aus der Abbildung 58 entnehmen kann, wurde gleich nach der Zugabe der Kalkmilch in der Hauptkalkung ein starker Anstieg der Viskosität registriert, der sich im weiteren Verlauf der Hauptkalkung nicht mehr änderte. Die Viskositätszunahme ist bedingt

durch die schlagartige Zugabe einer großen Menge an Kalkmilch (bis zu einer Alkalität von 1,1 g CaO/100 ml), die einen Anstieg des Trockensubstanzgehaltes des hauptgekalkten Extraktes bewirkt. Im Verlauf der Hauptkalkung wurde eine weitere Strukturbildung der Inhaltsstoffe des vorgekalkten Extraktes nicht registriert. Diese Beobachtung stimmt mit den Aussagen überein, dass während der Hauptkalkung keine weitere Strukturbildung und lediglich die bekannten Reaktionen wie z. B. Amidverseifung (*Böttger und Steinmetzer 1960*, *Bohn et al. 1990* und *Buczys et al. 1993*) und der Abbau des Invertzuckers eintreten. Darüber hinaus wurde unter den Vorkalkungs- und Hauptkalkungsbedingungen keine Belagbildung auf dem Sensor des Viskositätsmessgerätes festgestellt.

8 Rheologische Detektion des Verlaufes der 1. Carbonation

Bei der Ermittlung der Viskositätsänderungen im Verlauf der 1. Carbonation wurden die hauptgekalkten Extrakte bis zu einem pH-Wert von 11,2 (optimaler pH-Wert-Endpunkt der 1. Carbonation) und darüber hinaus bis zu einem pH-Wert von 10,50 mittels Einleitung von CO₂-Gas (bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit) carbonatisiert. Abbildung 59 zeigt einen typischen Kurvenverlauf, den man mit dem rheologischen Messverfahren im Verlauf der 1. Carbonation erhält.

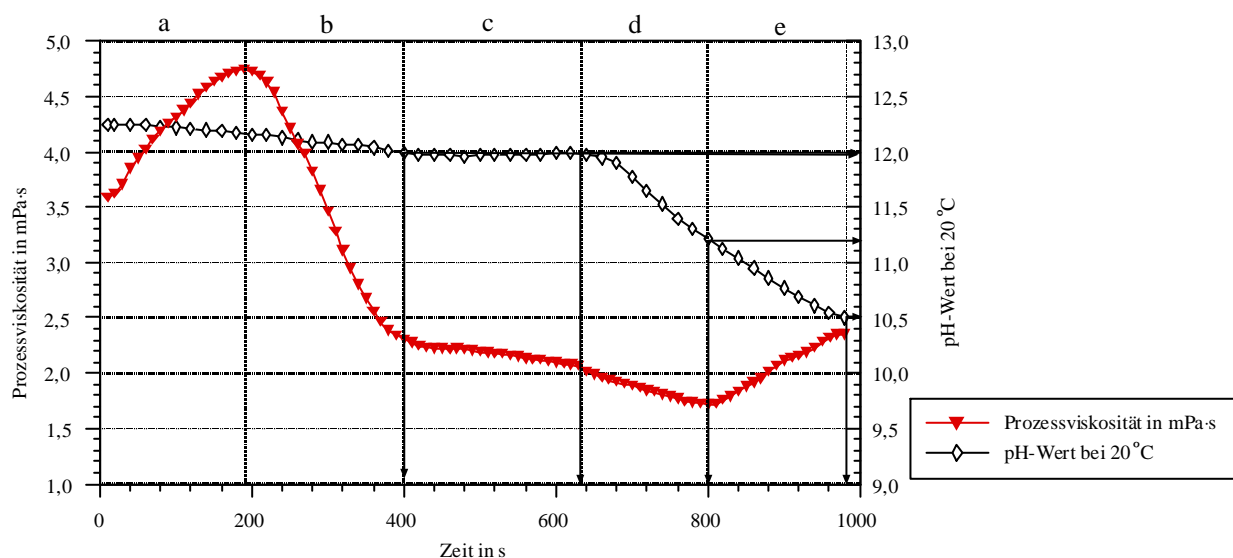


Abb. 59: Analyse des Prozessviskositätsverlaufes der 1. Carbonation

Aus der Abbildung 59 können fünf Abschnitte rheologischer Veränderungen im Verlauf der 1. Carbonation erkannt und diskutiert werden.

- a. Nach der Einleitung des Kohlendioxids in den hauptgekalkten Extrakt (bei diskontinuierlicher Arbeitsweise der 1. Carbonation) bilden sich zunächst lösliches Saccharat. Die Viskosität des hauptgekalkten Extraktes nimmt zu. Darüber hinaus sind die Calciumcarbonat-Keime noch nicht in der Lage, einen hohen Trenneffekt in der

entstehenden Suspension auszuüben. Die Suspension kann somit innerhalb dieser Messperiode beim Durchfluss durch die Durchflusszelle noch als eine einphasige Suspension betrachtet werden. Die Viskositätszunahme im erstem Abschnitt des Verlaufes der 1. Carbonatation kann auch auf den Einfluss der feinen Gasbläschen in der Suspension zurückgeführt werden. Es ist dabei zu beachten, dass die Einleitung des Kohlendioxids in den hauptgekalkten Extrakt innerhalb der 1. Carbonatation mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt wurde.

- b. Das Ende des Abschnittes a ist durch das sich abbildende Viskositätsmaximum gegeben. Bei der weiteren Einleitung des Kohlendioxids wurde eine Abnahme der Viskosität registriert. Es ist bekannt, dass die Calciumcarbonatkeime ständig im Verlauf der Carbonatation wachsen. Außerdem befinden sich die CaCO_3 -Kristalle in einem Milieu mit einem Überschuss an Calciumionen. Die CaCO_3 -Kristalle bilden dabei durch Adsorption von Calciumionen einen positiv geladenen Niederschlag. Sie sind damit in der Lage, die negativ geladenen Kolloide an ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Der Calciumcarbonatniederschlag wirkt in diesem Sinne als Anionenaustauscher (*Rathje et al. 1966*). Die Aggregatbildung zwischen Calciumcarbonat-Kristallen und adsorbierten Kolloiden bewirkt darüber hinaus eine weitere Vergrößerung der Calciumcarbonat-Teilchen, die mit einer raschen Abtrennung der Teilchen in der Suspension verbunden ist. Es entsteht ein zweiphasiges System, bestehend aus einer flüssigen Phase und einem festem Niederschlag. Dieser Vorgang bewirkt eine ständige Abnahme der Viskosität in der flüssigen Phase durch eine ständige Abtrennung der Kolloide nach Adsorption auf der Oberfläche der Calciumcarbonat-Kristalle.
- c. Im Abschnitt c verlangsamt sich die Viskositätsabnahme der Calciumcarbonatsuspension. Außerdem wird ein ungefähr konstanter pH-Wert beobachtet, der durch einen Pufferbereich hervorgerufen werden kann. Im genannten Pufferbereich verringert sich die Kristallisationsgeschwindigkeit der CaCO_3 -Kristalle, d. h. es erfolgt eine Verringerung der Absorptions- und Trennungsgeschwindigkeit der Kolloide aus der flüssigen Phase. Daraus resultiert eine sich verlangsamende Viskositätsabnahme und eine geringere pH-Wert-Abnahme im Abschnitt c.
- d. Nach Durchlaufen des Pufferbereiches erfolgt bei weiterer Einleitung des Kohlendioxids eine stärkere pH-Absenkung. Dadurch wird eine Absorption von Kolloiden aus der flüssigen Phase an die Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle bewirkt, was zu einer ausgeprägten Viskositätsabnahme bis zum optimalen pH-Wert-Endpunkt der 1. Carbonatation führt.
- e. Nachdem der optimale pH-Wert der 1. Carbonatation von ca. 11,20 unterschritten ist, kann infolge einer Reduzierung der Calciumionen an der Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle, die

eine Ladungsschwächung der CaCO_3 -Kristalle bewirkt (Toth et al. 1998), durch weitere Einleitung des CO_2 -Gases und pH-Wert-Absenkung eine Desorption der absorbierten Kolloide von der Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle eintreten. Die Desorption der Kolloide von der Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle in der flüssigen Phase bewirkt eine Zunahme der Viskosität des Mediums. Aufgrund der rheologischen Erfassung der Zunahme der Viskosität nach dem optimalen Adsorptionspunkt der Kolloidstoffe auf der Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle kann sich eine neue Möglichkeit zur Ermittlung des optimalen pH-Wert-Endpunktes der 1. Carbonatation ergeben.

8.1 Ermittlung des optimalen pH-Wert-Endpunktes der 1. Carbonatation

Zur rheologischen Ermittlung des optimalen pH-Wert-Endpunktes der 1. Carbonatation soll der Viskositätsverlauf der 1. Carbonatation analog erfaßt werden. Die Viskositätsänderung des hauptgekalkten Extraktes im Verlauf der 1. Carbonatation wird auf den pH-Wert normiert. Abbildung 60 zeigt die Gegenüberstellung der Veränderungen der Viskosität und des pH-Wertes im Verlauf der 1. Carbonatation.

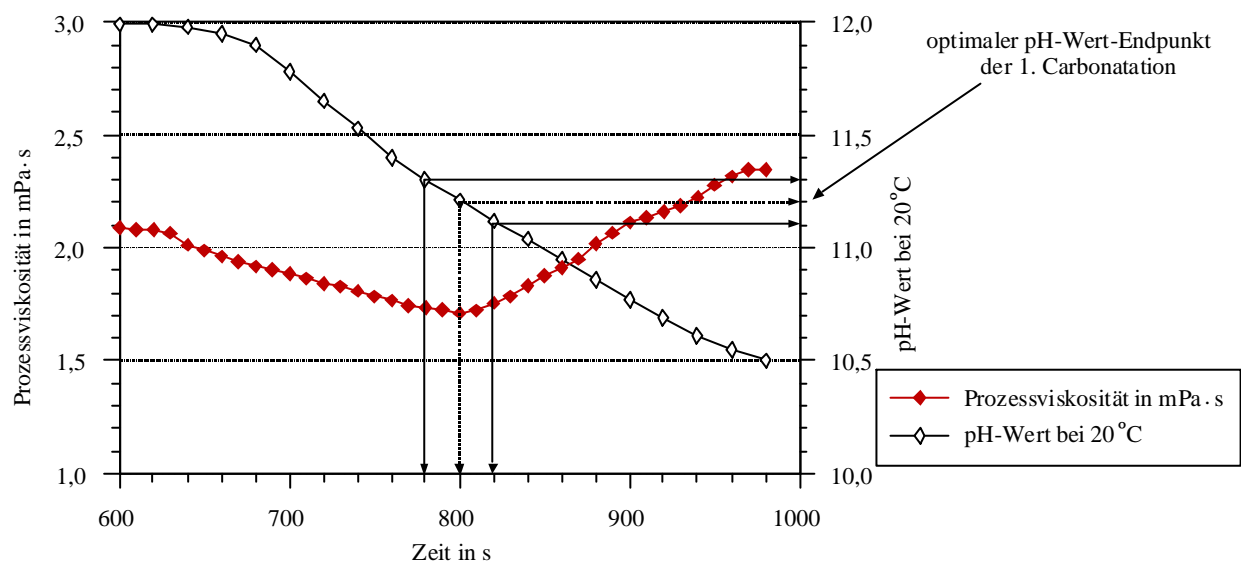


Abb. 60: Viskositäts- und pH-Wert-Änderung im Verlauf der 1. Carbonatation

Aus der Abbildung 60 kann ohne weiteres der optimale pH-Wert-Endpunkt der 1. Carbonatation als minimaler Wert im Viskositätsverlauf festgelegt werden. Die rheologische Methode kann man im Vergleich zu der photometrischen Methode mit notwendigen der Probenpräparaturn in Situ-Messung als Methode mit einer höheren Genauigkeit und geringeren Aufwand betrachten.

8.2 Elektronenmikroskopische Aufnahme der Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. und 2. Carbonatation

Die Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. bzw. 2. Carbonatation bestehen aus CaCO_3 -Kristallen mit mehr oder weniger Anteil an Kolloidstoffen. Zur Feststellung der inneren Struktur der reinen CaCO_3 -Kristalle und der Aggregatteilchen der 1. bzw. 2. Carbonatation wurden mit Hilfe eines Elektronenmikroskops einige Mikrofotos aufgenommen. Abbildung 61 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der gekauften CaCO_3 -Kristalle bei 4000facher Vergrößerung.

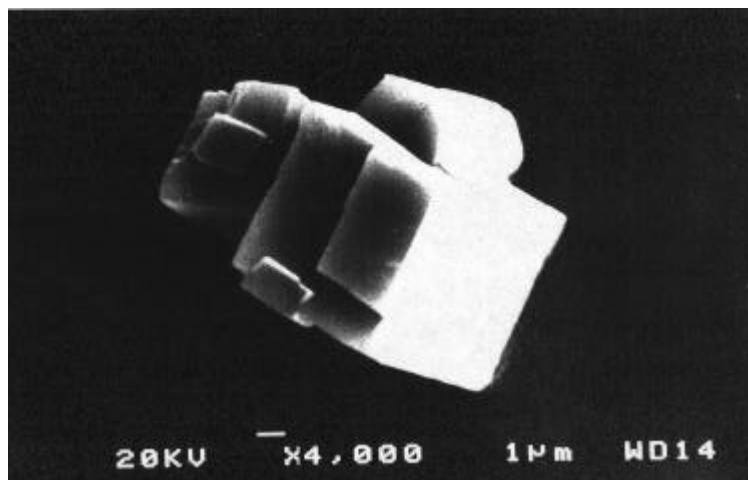


Abb. 61: Mikrostruktur der gekauften CaCO_3 -Kristalle bei 4000facher Vergrößerung

Wie aus der Abbildung 61 zu erkennen ist, weisen die gekauften CaCO_3 -Kristalle (Merck) die Struktur rhombischer Calcite auf. Sie haben unterschiedliche Korngrößen von ca. 5 - 20 μm . Abbildung 62 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Aggregatteilchen der 1. Carbonatation bei 4000facher Vergrößerung.

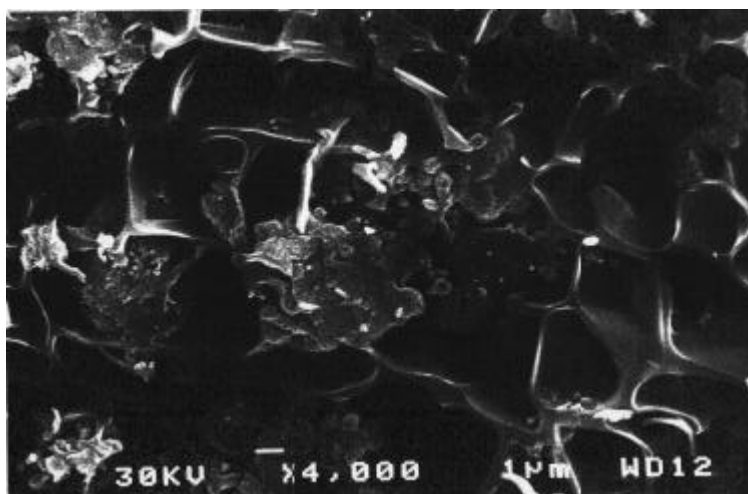


Abb. 62: Mikrostruktur der Aggregatteilchen der 1. Carbonatation bei 4000facher Vergrößerung

Wie aus der Abbildung 62 zu ersehen ist, bestehen die Aggregate in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation aus einem organischem Netzwerk, bestehend aus negativ geladenen Kolloidstoffen, die sich zwischen und um die CaCO_3 -Kristalle lagern. Sie zeigen sich als zusammengeballte Sphärolith-Form der CaCO_3 -Kristalle.

Abbildungen 63 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Aggregatteilchen der 2. Carbonatation bei 4000facher Vergrößerung.



Abb. 63: Mikrostruktur der Aggregatteilchen der 2. Carbonatation bei 4000facher Vergrößerung

In der Calciumcarbonatsuspension der 2. Carbonatation (Abbildung 63) werden die CaCO_3 -Kristalle aufgrund der Temperaturführung als Calcit gebildet. Sie werden mittels eines Kolloid-Netzes zusammengehalten. Für die Verformung der CaCO_3 -Kristalle in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation sind die vorhandenen Verunreinigungen, insbesondere hochmolekulare Bestandteile des hauptgekalkten Extraktes verantwortlich. Durch die Filtration der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation werden die hochmolekularen Bestandteile der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation zum großen Teil entfernt. Die restlichen hochmolekularen Bestandteile des Filtrates der 1. Carbonatation sind bei der Durchführung der 2. Carbonatation nicht in der Lage, einen bedeutenden Einfluss auf die Kristallisation der CaCO_3 -Kristalle auszuwirken. Deshalb werden im Verlauf der 2. Carbonatation keine Verformung der CaCO_3 -Kristalle mehr beobachtet.

8.3 Einfluss eines Dextransatzes zum Extrakt und zu der Modelllösung auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation

Im Rübenextrakt kommen neben den aus der Pflanzenzellwand kommenden Kolloidstoffen bei der Verarbeitung alterierter Rüben (in die Technologieführung) auch Polysaccharide wie Dextrane und Lävane vor. Ursache ist die mikrobiologische Tätigkeit insbesondere nach Gefrieren und Wiederauftauen der Rüben vor der Verarbeitung. Zur Ermittlung des Einflusses von Dextran auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation wurden in einem Extrakt aus der technischen Anlage und in einer Modelllösung (siehe 4.1.3) Dextran (0 - 1 g/l in 0,2 g/l-Schritten) zugesetzt. Nach der Verarbeitung der jeweiligen Proben bis zur Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation wurden folgende Qualitätsmerkmale der Calciumcarbonatsuspension bestimmt. Dies sind der FK-Wert, die Sedimentationsgeschwindigkeit, die Trübung des Überstandes der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation nach 25 min, die Partikelgrößen und die Partikelgrößenverteilung der Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation und der spezifische Widerstand des Filterkuchens.

8.3.1 Einfluss des Dextransatzes zum Extrakt und zur Modelllösung auf den Filtrationskoeffizienten

Zur Bewertung des Einflusses der Dextrankonzentration auf den Filtrationskoeffizienten (FK-Wert) der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation wurde im Extrakt aus einer technischen Anlage und in einer Modelllösung Dextran in unterschiedlichen Mengen von 0 - 1 g/l (in 0,2 g/l-Schritten) zugesetzt. Nach der Einstellung des pH-Wert-Endes der 1. Carbonatation wurden die Filtrationskoeffizienten der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation ermittelt. Abbildung 64 zeigt die ermittelten Ergebnisse.

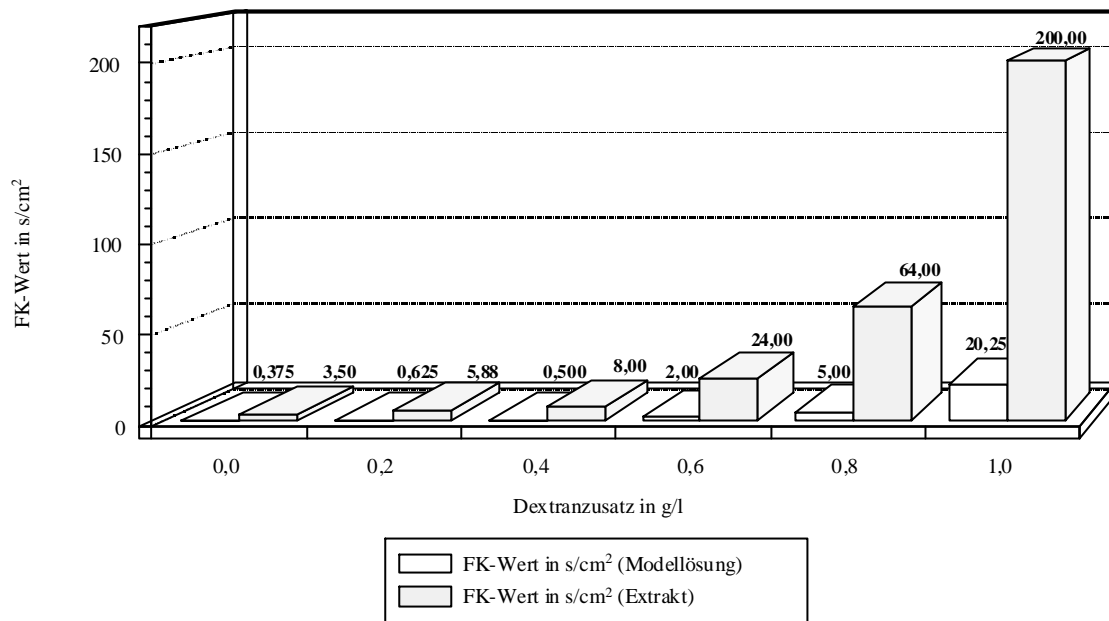


Abb. 64: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den Filtrationskoeffizienten der Calciumcarbonatsuspension

Aus der Abbildung 64 kann der Einfluss der Dextrankonzentration auf den Filtrationskoeffizient der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation entnommen werden. Hierbei wurde bei einer Dextrankonzentration von 0,4 g/l ungefähr eine Verdopplung des Filtrationskoeffizienten der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation festgestellt. Ein weiterer Zusatz von Dextran bis 1 g/l führt zu einem exponentiellen (siehe Abbildung 64) Anstieg des Filtrationskoeffizienten auf mehr als das 50fache (von 3,50 s/cm² auf 200 s/cm² für Rübenextrakt und von 0,375 s/cm² auf 20,25 s/cm² für die Modelllösung). Aufgrund der in der Zuckerindustrie üblichen Verwendung der Einheiten s/cm² wird auf die Umrechnung auf SI-System (MKS) verzichtet. Aus den ermittelten Ergebnissen kann ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem FK-Wert der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation und dem Dextranzusatz zum Extrakt und zur Modelllösung (im Gültigkeitsbereich von 0 g/l > m_{Dextran} < 1 g/l) in Gleichung 29 berechnet werden (r = 0,9998). Tabelle 33 zeigt die notwendigen Konstanten für Berechnung mit der Gleichung 29.

$$\text{FK-Wert} = a_5 + b_5 \cdot e^{c_5 \cdot m_{\text{Dextran}}} \quad (29)$$

Tab. 33: Einfluss der Dextrankonzentration auf den FK-Wert der Calciumcarbonatsuspension

Proben	a ₅ in s/cm ²	b ₅ in s/cm ²	c ₅ in 1/g
Extrakt	3,3137	0,5814	5,8235
Modelllösung	0,4709	0,0151	7,1785

Der Anstieg des Filtrationskoeffizienten bedeutet in erster Linie eine Verschlechterung der Filtrierbarkeit. Hierbei sollten zur Einhaltung eines möglichst konstanten Durchsatzes der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation durch die Filteranlage die notwendigen Maßnahmen getroffen werden. Heutzutage sind der Einsatz von Dextranasen, die

Durchführung einer Kalkungscarbonation und die Zugabe von Filterhilfsmitteln bekannte Maßnahmen insbesondere bei der Verarbeitung von alterierten bzw. frostgeschädigten Rüben (*Buchholz und Bruhns 1994, Buczys 1994 und Buczys 1998*).

8.3.2 Einfluss des Dextranzusatzes zum Extrakt und zur Modelllösung auf die Sedimentationsgeschwindigkeit

Bei der Trennung über Sedimentation (Dekantation) herrschen andere gesetzmäßige Einflussfaktoren (Schwerfeld, Dichtedifferenz und Partikelgröße) als im Falle der Kuchenfiltration (Partikelform, Partikelgrößenverteilung, mittlerer Porendurchmesser, Porenlänge des Filterkuchens und Druckdifferenz). Das bedeutet, dass eine Calciumcarbonatsuspension mit schlechter Filtrierbarkeit und einem hohen Filtrationskoeffizienten nicht unbedingt eine geringere Sedimentationsgeschwindigkeit des Niederschlages aufweisen muss. Abbildung 65 zeigt den Einfluss der Dextranzusatzes in einem Extrakt aus einer großtechnischen Anlage und in der Modelllösung auf die Sedimentationsgeschwindigkeit.

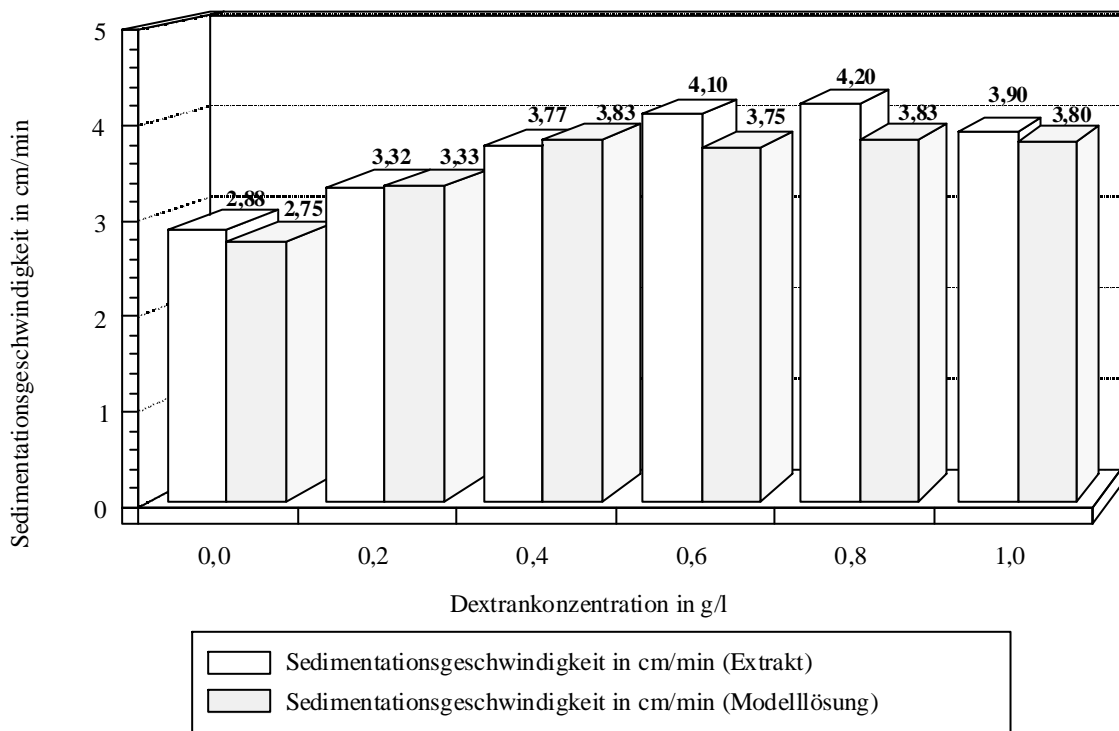


Abb. 65: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die Sedimentationsgeschwindigkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation

Wie in der Abbildung 65 zu sehen ist, kann bei einer Dextrankonzentration bis zu 1 g/l keine Abnahme sondern eine Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation beobachtet werden. Über diesen Effekt wurde bereits durch mehrere Autoren wie z. B. *Schneider (1959), Schneider (1971) und Baumgarten*

(1970) berichtet. Eine Abnahme der Sedimentationsgeschwindigkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation soll nach *Schneider (1957)* und *Buczys (1994)* erst bei einem höherem Anteil von Dextran, der zu einem sehr feinkörnigem Niederschlag der 1. Carbonatation führt, vorkommen. Trotz einer relativ guten Sedimentationsgeschwindigkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation bei höherer Dextrankonzentration bleiben noch ein größerer Anteil der Trübstoffe (Kolloide sowie sehr feinkörnige Partikel) im Überstand. Die Abbildung 66 zeigt den Einfluss der Dextrankonzentration auf die Trübung des Überstandes der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation nach einer Sedimentationszeit von 25 Minuten.

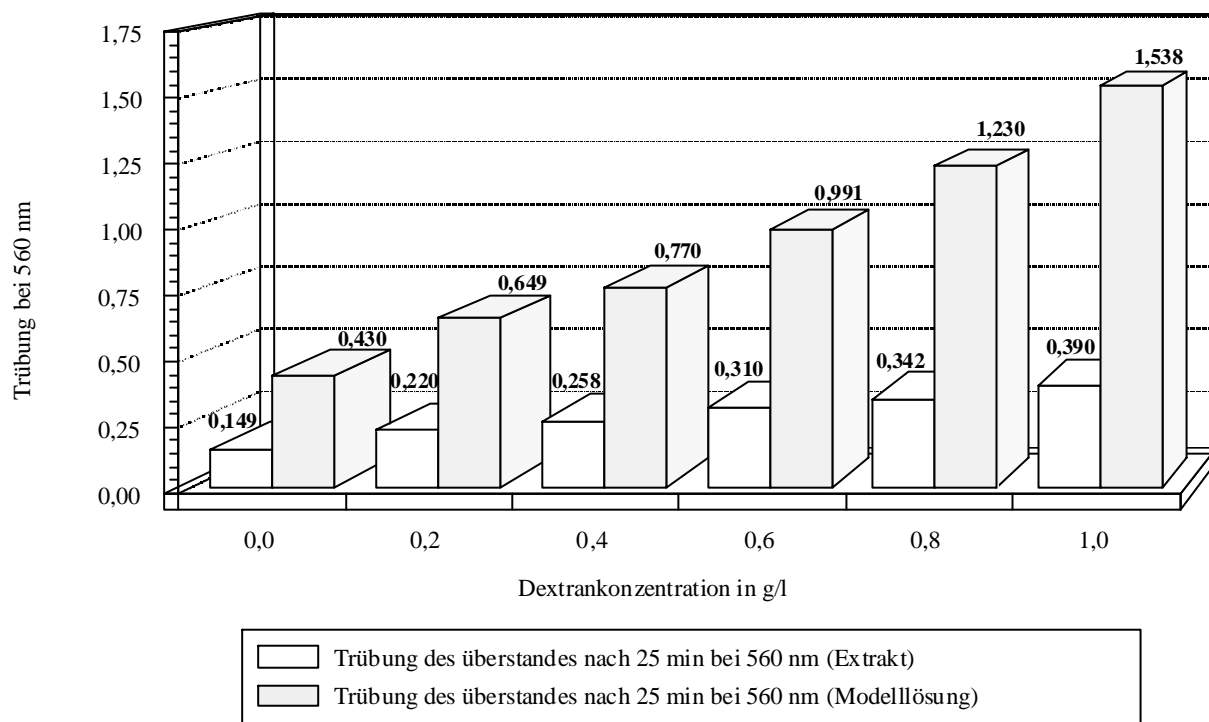


Abb. 66: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die Trübung des Überstandes nach 25minütigem Sedimentieren der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation

Der Anstieg der Trübung im Dekantat der abgesetzten Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation bei steigendem Dextransatz zum Extrakt und zu der Modelllösung bedeutet eine Zunahme der Feinkornbildung in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation, die wiederum eine Zunahme der Größendifferenz zwischen feinerem und größerem Aggregatteilchen (breitere Partikelgrößenverteilung) verursacht. Die steigende Feinkornbildung und Partikelgrößenverteilung sind für den auftretenden Doppeleffekt (Zunahme des Filtrationskoeffizienten und Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit) bei der Filtration und Sedimentation der Calciumcarbonatsuspension verantwortlich. Diese wird infolge der Trennung zwischen schwebenden feineren Aggregatteilchen im Überstand und größeren Aggregatteilchen im sedimentierten Calciumcarbonatkonzentrat stattgefunden haben. Die Zunahme der schwebenden feineren Aggregatteilchen im Überstand der

Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation bewirkt weiterhin einen Anstieg der Trübung im Dekantat der abgesetzten Calciumcarbonatsuspension (Abbildung 66). Abbildung 67 zeigt einen Zusammenhang zwischen dem Dextransatz zum Extrakt und zur Modelllösung und der Trübung des Überstandes nach dem 25minütigem Sedimentieren der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation auf.

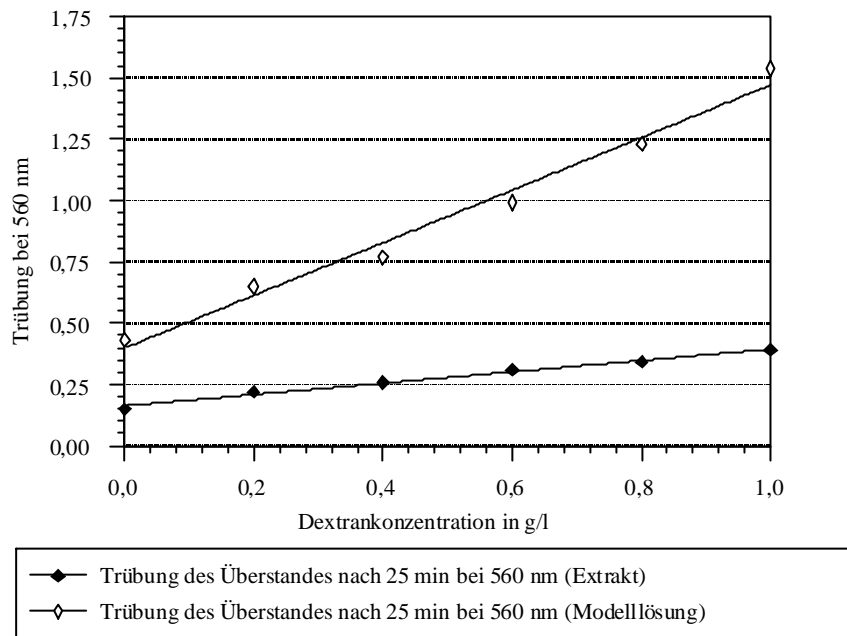


Abb. 67: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die Trübung des Überstandes nach 25 minütigem Sedimentieren der Calciumcarbonatsuspension

Der mathematische Zusammenhang (im Gültigkeitsbereich von $0 \text{ g/l} > m_{\text{Dextran}} < 1 \text{ g/l}$) ist in Gleichung 30 gegeben ($r = 0,9930$).

$$\text{Trübung bei 560 nm} = a_6 + b_6 \cdot m_{\text{Dextran}} \quad (30)$$

Tabelle 34 enthält die ermittelten Konstanten für die Berechnung mit Gleichung 30.

Tab. 34: Einfluss der Dextrankonzentration auf die Trübung des Überstandes

Proben	a_6	b_6 in l/g
Extrakt	0,1622	0,2319
Modelllösung	0,3987	1,0720

8.3.3 Einfluss des Dextransatzes auf die Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der Aggregationen in der Calciumcarbonatsuspension ist ein sehr wichtiger Parameter für die Beurteilung der Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension. Eine breite Partikelgrößenverteilung der Calciumcarbonatsuspension bedeutet vor allem eine ungleichmäßige Partikelgrößenverteilung der CaCO_3 -Kristalle mit einem höherem Feinanteil von Aggregatteilchen. Diese feine

Aggregatteilchen lagern sich in den Kapillaren des Filterkuchens ein, die einen freien Durchgang der Aggregatteilchen sperren können. Dieses führt zu einer Dominanz des Filtrationsmechanismus in Richtung der unerwünschten Tiefenfiltration mit Zusetzung der Kapillaren, sodass die Filtration aufgrund des Einflusses der 4. Potenz des Radius in das Fliessgesetz schnell zum Erliegen kommt. Über den Einfluss der Kolloide auf die Kristallisation der CaCO_3 -Kristalle und die Aggregation der CaCO_3 -Kolloid-Partikel, die eine breitere Partikelgrößenverteilung der Aggregatteilchen und eine Verschlechterung der Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation verursachen können, wurde bereits durch mehreren Autoren berichtet *Schneider (1957)*, *Kohn und Mojzis (1964)*, *Schneider (1969)*, *Reinefeld et al. (1980)*, *Buchholz und Bruhns (1994)*, *Buczys (1994)* und *Buczys (1998)*. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden die Partikelgrößen der Aggregatteilchen der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation mit Hilfe eines vorhandenen Bildanalyse-Gerätes ermittelt. Zur Ermittlung der Partikelgrößen wurde die Probe der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation zuerst mit dem destillierten Wasser 10fach verdünnt. Die verdünnte Probe wurde dann mittels des Bildanalyse-Gerätes vermessen. Zur Ermittlung der Partikelgrößen wurden jeweils 40 Bilder aufgenommen. Es wurden 5000 - 6000 Partikel registriert und deren Durchmesser gemessen. Die ermittelten Messergebnisse wurden zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung und des Mittelwertes der Partikelgröße weiter ausgewertet. Abbildung 68 zeigt die ermittelten Partikelgrößenverteilung in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation mit dem Dextranzusatz von 0- 1 g/l (in 0,2 g/l-Schritten).

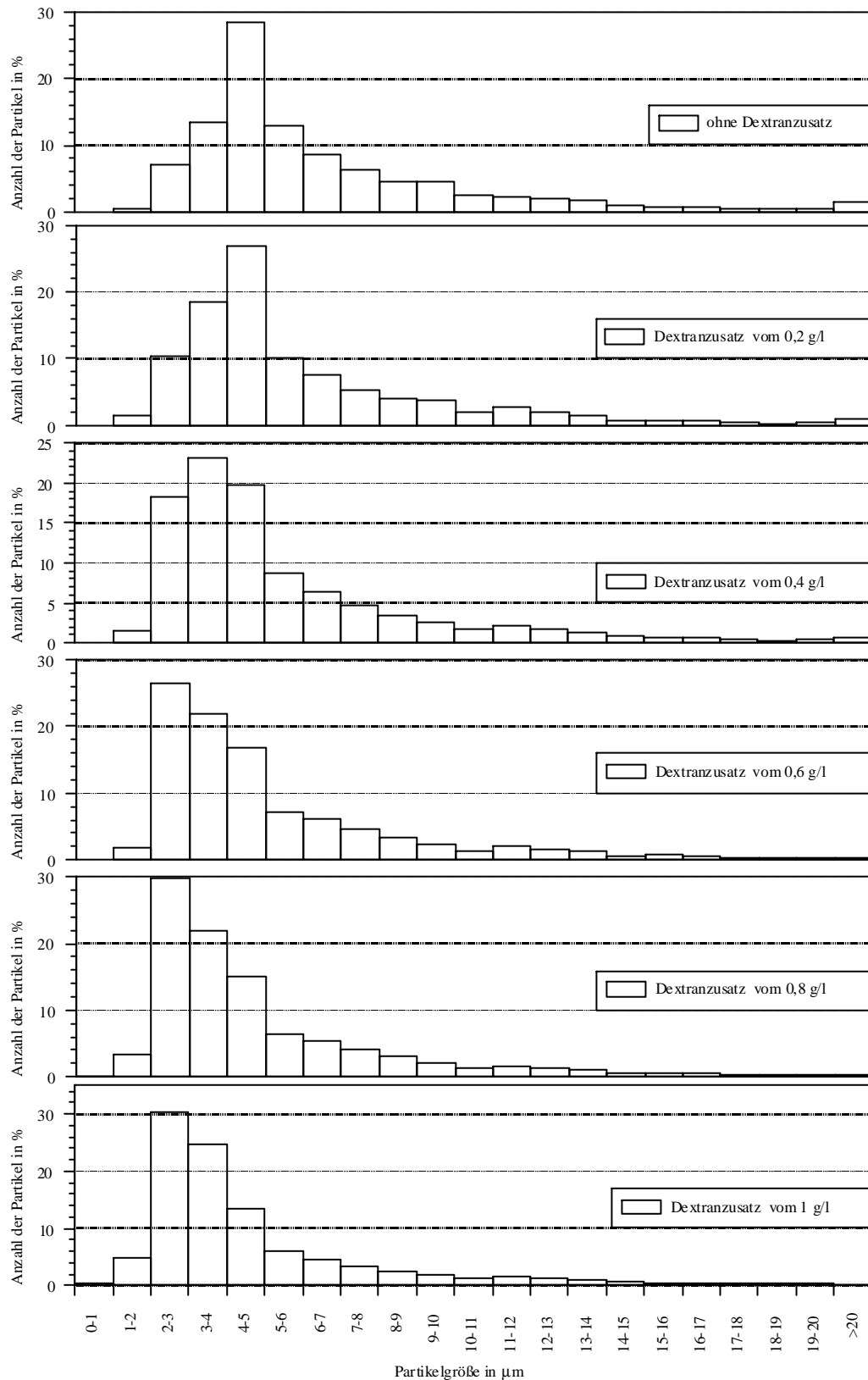


Abb. 68: Einfluss der Dextranskonzentration im Extrakt auf die Partikelgrößenverteilung in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation

Wie in der Abbildung 68 zu sehen ist, erhöht sich mit steigender Dextrankonzentration die Neigung zur Feinkornbildung in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation. Diese Tatsache kann durch den negativen Einfluss von adsorbierten Dextran auf die Oberfläche der CaCO_3 -Kristalle auf die Kristallisationsgeschwindigkeit der CaCO_3 -Kristalle begründet werden. Die Tendenz zur Feinkornbildung in der Calciumcarbonatsuspension durch Dextran kann durch die Berechnung des Mittelwertes der Partikelgröße belegt werden. Abbildung 69 zeigt den Einfluss der Dextrankonzentration auf den Mittelwert der Partikelgröße der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation.

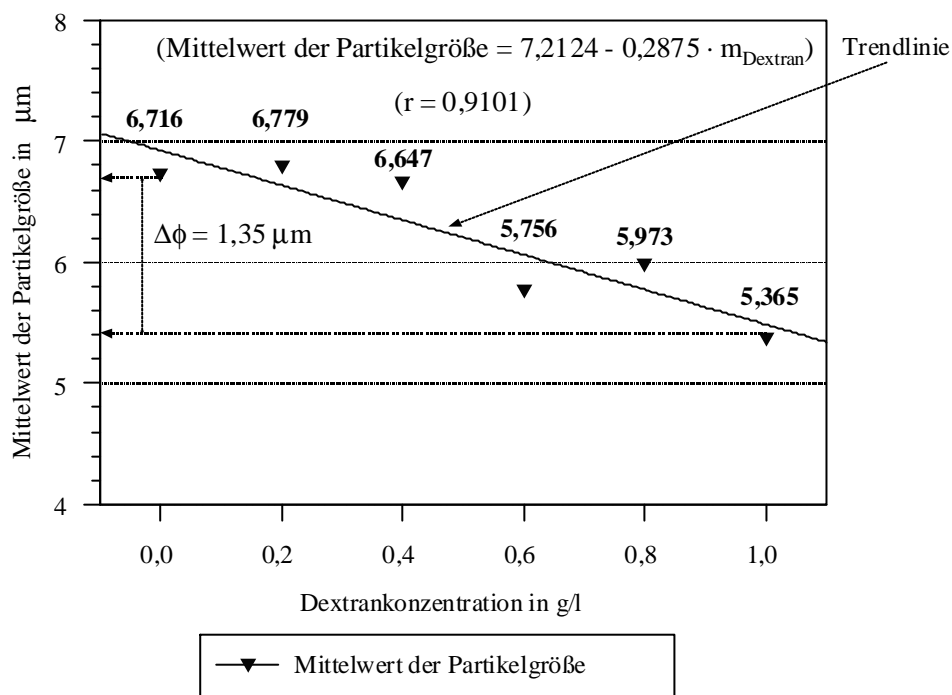


Abb. 69: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den mittleren Partikeldurchmesser in der Calciumcarbonatsuspension ($r = 0,9101$)

Mit steigender Dextrankonzentration in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation nimmt der mittlere Partikeldurchmesser ab, was sich in Verschlechterung der Filtrierbarkeit auswirken kann. Da der Filtrationskoeffizient bei einer Erhöhung der Dextrankonzentration steigt, erweist sich generell der Einfluss von Dextran infolge Feinkornbildung als Verschlechterung der Partikelgrößenverteilung in der Calciumcarbonatsuspension und ist für die Durchführung der Filtration unter Produktionsbedingungen von enormer Bedeutung.

8.3.4 Einfluss des Dextransatzes zum Extrakt und zur Modelllösung auf den Widerstand des Filterkuchens

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens wurde anhand der unter Kapitel 4.2.6 beschriebenen Methodik durchgeführt. Abbildung 70 zeigt den spezifischen

Widerstand des Filterkuchens beim Filtrieren der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation des Extraktes (technischen Anlage) und der Modelllösung mit einem Dextranszusatz von 0- 1 g/l (in 0,2 g/l-Schritten).

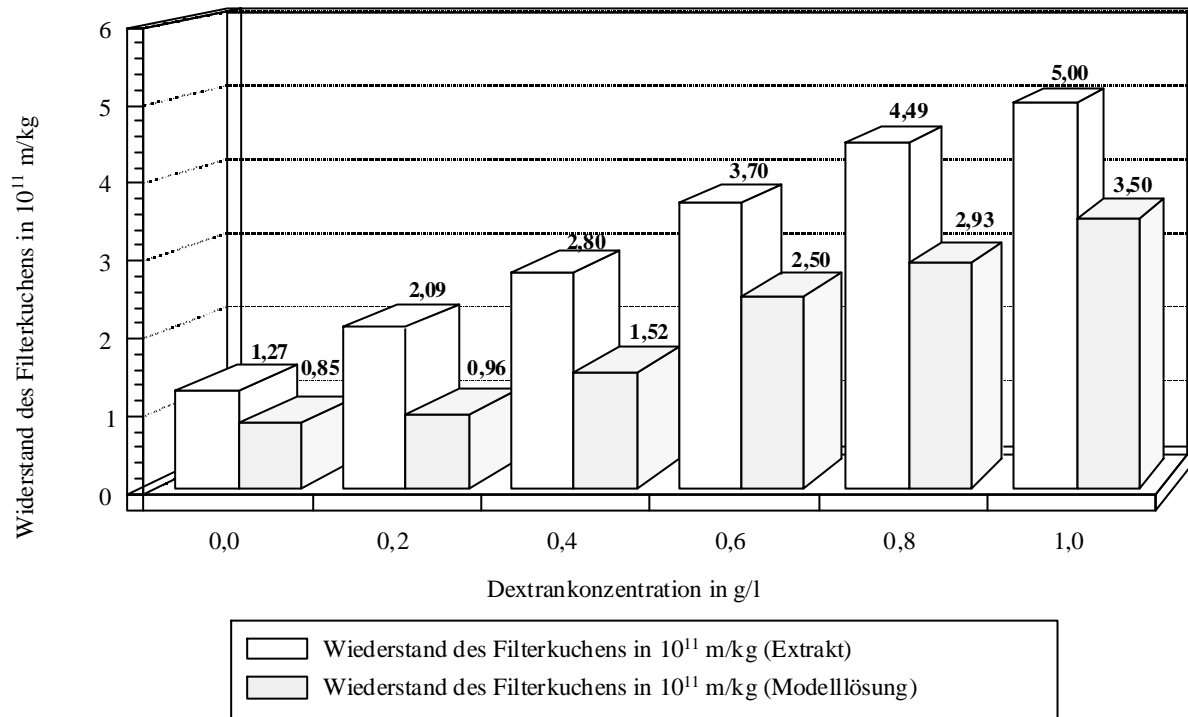


Abb. 70: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den Widerstand des Filterkuchens in der Calciumcarbonatsuspension

Die Zunahme des spezifischen Widerstandes des Filterkuchens infolge einer Zunahme des Dextrangehaltes kann durch die Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers und die Änderung der Partikelgrößenverteilung in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonation begründet werden. Zwischen der Dextrankonzentration und dem Widerstand des Filterkuchens (Abbildung 71) besteht ein linearer Zusammenhang ($r = 0,9950$).

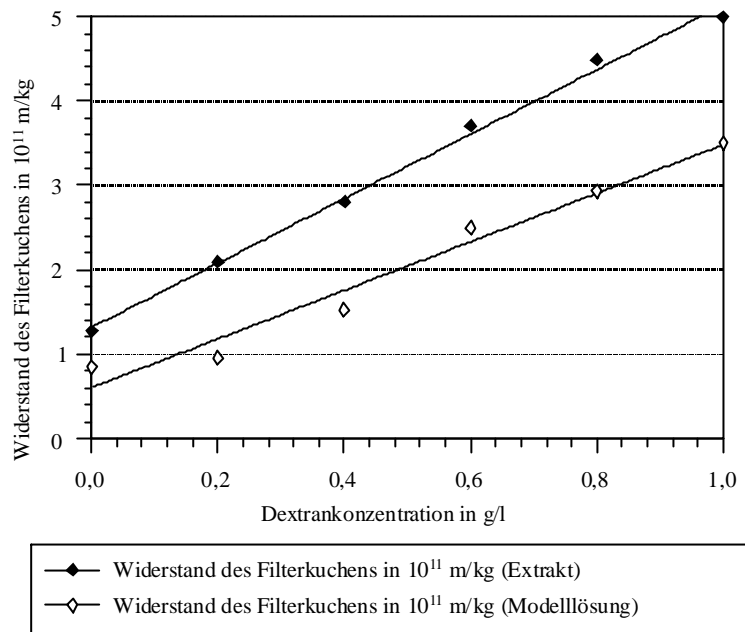


Abb. 71: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf den Widerstand des Filterkuchens

Die Gleichung 31 beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen dem Dextrankonzentration und dem Widerstand des Filterkuchens (im Gültigkeitsbereich von $0 \text{ g/l} > m_{\text{Dextran}} < 1 \text{ g/l}$). Tabelle 35 enthält die ermittelten Konstanten für Berechnung mit der Gleichung 31.

$$\alpha = a_7 + b_7 \cdot m_{\text{Dextran}} \quad (31)$$

Tab. 35: Einfluss der Dextrankonzentration auf den Widerstand des Filterkuchens

Proben	a_7 in $10^{11} \cdot \text{m/kg}$	b_7 in $10^{11} \cdot \text{m} \cdot \text{l/kg g}$
Extrakt	1,3143	3,8214
Modelllösung	0,6048	2,8771

8.3.5 Einfluss des Dextransatzes auf den Viskositätsverlauf der Vorkalkung

Zur Ermittlung des Einflusses des Dextrangehaltes der Modelllösung während der Vorkalkung wurden die Viskositätsänderungen der Modelllösungen in zwei unterschiedlichen Stufen für den Dextransatz von 0- 6 g/l (je 3 g/l-Schritten) ermittelt. Abbildung 72 zeigt die ermittelten Viskositätsänderungen der Modelllösungen im Verlauf der Vorkalkung.

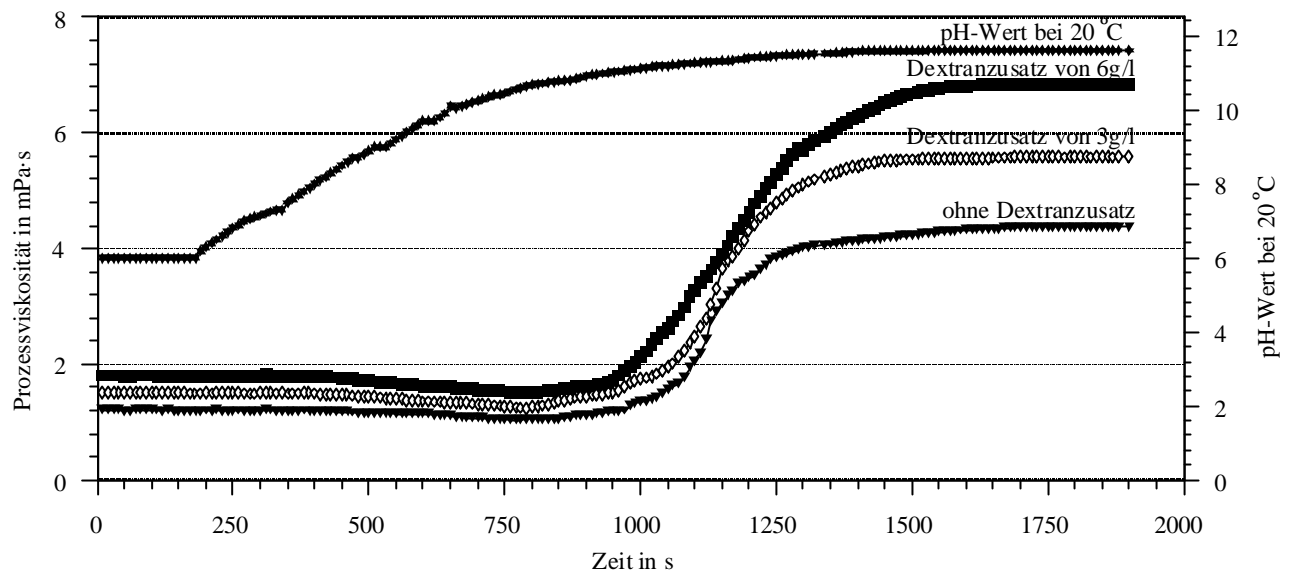


Abb. 72: Einfluss der Dextrankonzentration auf den Viskositätsverlauf der Modelllösung während der Vorkalkung bei 55 °C

Wie man in der Abbildung 72 sieht, bewirkt der Dextranzusatz zu der Modelllösung eine Viskositätszunahme in der Modelllösung und in der vorgekalkten Modelllösung. Darüber hinaus kann aus der Auswertung der Viskositätswerte in der Abbildung 72 festgestellt werden, dass zwischen der Modelllösung (mit 0 g/l Dextranzusatz) und der vorgekalkten Modelllösung eine 3,6fache Viskositätszunahme besteht. Während der Vorkalkung der Modelllösung mit 3,0 und 6,0 g/l Dextranzusatz kann man eine Viskositätszunahme ($\eta_{\text{KaS1 mit Dextranzusatz}} / \eta_{\text{Modelllösung mit Dextranzusatz}}$) zwischen der Viskosität der Modelllösung mit Dextranzusatz und der vorgekalkten Modelllösung mit Dextranzusatz (eine 3,7fache Viskositätszunahme mit 3,0 g/l Dextranzusatz und eine 3,8fache Viskositätszunahme mit 6,0 g/l Dextranzusatz) beobachten.

8.3.6 Einfluss des Dextranzusatzes im Extrakt auf die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation

Zur Ermittlung des Einflusses eines Dextranzusatzes im Extrakt auf die dynamischen Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation wurden in einem Extrakt (technischen Anlage) unterschiedliche Dextranmengen von 0 - 1 g/l (in 0,2 g/l-Schritten) zugesetzt. Nach der Durchführung der standardisierten Extraktreinigung wurden die dynamische Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation ermittelt. Abbildung 73 zeigt den Einfluss des Dextranzusatzes im Extrakt auf die dynamischen Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation.

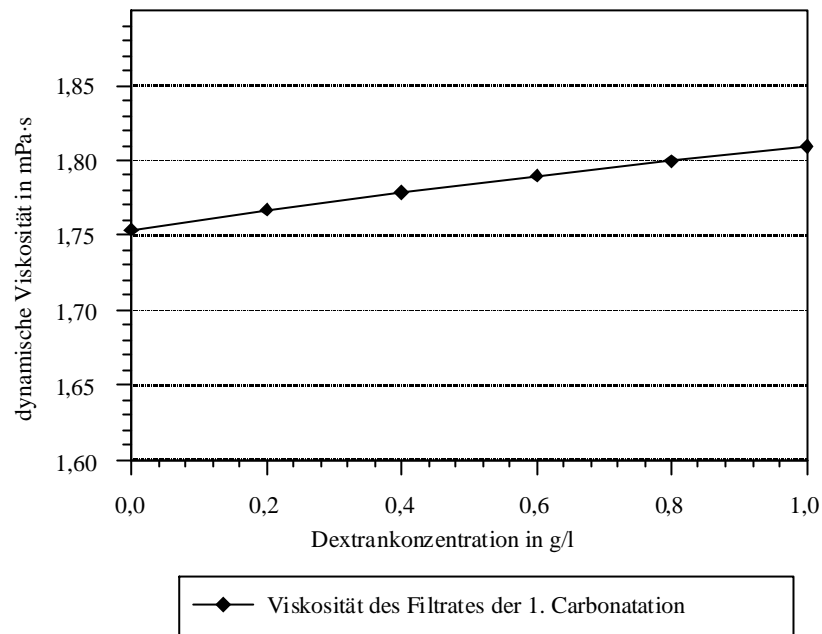


Abb. 73: Einfluss der Dextrankonzentration im Extrakt auf die dynamischen Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation

Wie aus der Abbildung 73 ersichtlich ist, nimmt die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation mit steigendem Dextrankonzentration im Extrakt zu. Gleichung 32 quantifiziert den mathematischen Zusammenhang (im Gültigkeitsbereich von $0 \text{ g/l} > m_{\text{Dextran}} < 1 \text{ g/l}$) zwischen dem Dextransatz im Extrakt und der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation ($r = 0,9982$).

$$\eta_{\text{DüSl}} = 1,7554 + 0,0552 \cdot m_{\text{Dextran}} \quad (32)$$

Die Zunahme der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation resultiert aus den Dextranresten als Mikropartikelsuspension im Filtrat der 1. Carbonatation. Da bei der 2. Carbonatation keine große Adsorptionsfläche (pH-Wert-Enpunkt der 2. Carbonatation von ca. 9,2) und bei der Filtration der Calciumcarbonatsuspension der 2. Carbonatation eine limitierende Filterfläche vorliegen, führt die Ablagerung der genannten Dextranreste zur Verstopfung der Kapillaren und zur Reduzierung der Filtrationsleistungen. Dieser Mechanismus kann die bekannten Filtrationsschwierigkeiten der Calciumcarbonatsuspension der 2. Carbonatation bei der Verarbeitung von frostgeschädigten Zuckerrüben (Schneider 1957, Verhaart und Visser 1962, Schneider 1971, Shore et al. 1983, Buczys 1994, Stoppok und Buchholz 1994, Buchholz und Bruhns 1994 und Bruijn 2000) erklären.

8.4 Rheologische Ermittlung der Dextranaseaktivität zum Abbau von Dextran im Extrakt

Dextrane treten als Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen wie *Leuconostoc mesenteroides* nach Eintritt einer Wärmeperiode bei der Verarbeitung frostgeschädigter Rüben auf. Zur Bekämpfung des negativen Effektes von Dextran auf das Kristallisationsverhalten der CaCO_3 -Kristalle, die einen schwer bis undurchlässigen Filterkuchen bewirken, kommen die Kalkungscarbonatation, wie dies im Rahmen der sog. Braunschweiger Extraktreinigung bekannt wurde, und der Einsatz der Dextranase in Betracht. Das Enzym Dextranase ist fähig, Dextrane (1,6- α -Glucosyl-Polymere) innerhalb des Verarbeitungsprozesses schrittweise zu leicht löslichen, oligomeren Einheiten (Isomaltose und Isomaltotriose) abzubauen. Die Dextranase-Aktivität ist vom pH-Wert und Temperatur abhängig. Zur Ermittlung der Wirksamkeit der Dextranase wurde drei Produkte verwendet. Das sind Dextranase 2F (Fa. SANKYO CO., LTD), Dextranase Plus L (Fa. WIEDEMANN KG Technik) und Dextranase 3F (Fa. ASA Spezialenzyme GmbH). Tabelle 36 zeigt die wichtigen Parameter der verwendeten Dextranase.

Tab. 36: Parameter der verwendeten Dextranase

Dextranase	pH-Wert	Temperatur in °C	Bakterium
2F (SANKYO)	4 - 10	60 - 65	Chaetomium gracile
Plus L (Wiedemann)	3 - 7	50 - 60	Chaetomium erraticum
3F (ASA)	5 - 9	60 - 65	Chaetomium gracile

Zur rheologischen Ermittlung der Dextranase-Aktivität wurde in einer Modelllösung genau 3g/l Dextran (mit einem Molekulargewicht von $5 - 40 \cdot 10^6$ g/mol) zugesetzt. Es wurde dann bei einer Temperatur von 60 °C und einem pH-Wert von 5,90 die Viskositätsabnahme der Modelllösung durch Zugabe der genannten Dextranase (Plus L, 2F und 3F) von $5 \cdot 10^{-6}$ g/g (ppm), $10 \cdot 10^{-6}$ g/g (ppm) und $20 \cdot 10^{-6}$ g/g (ppm) mittels Rheoswing (RSD 1-1) aufgenommen. Abbildung 74 zeigt die typische Viskositätskurve der Dextran-Abbaureaktion bei der Zugabe einer Dextranasekonzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ g/g (ppm).

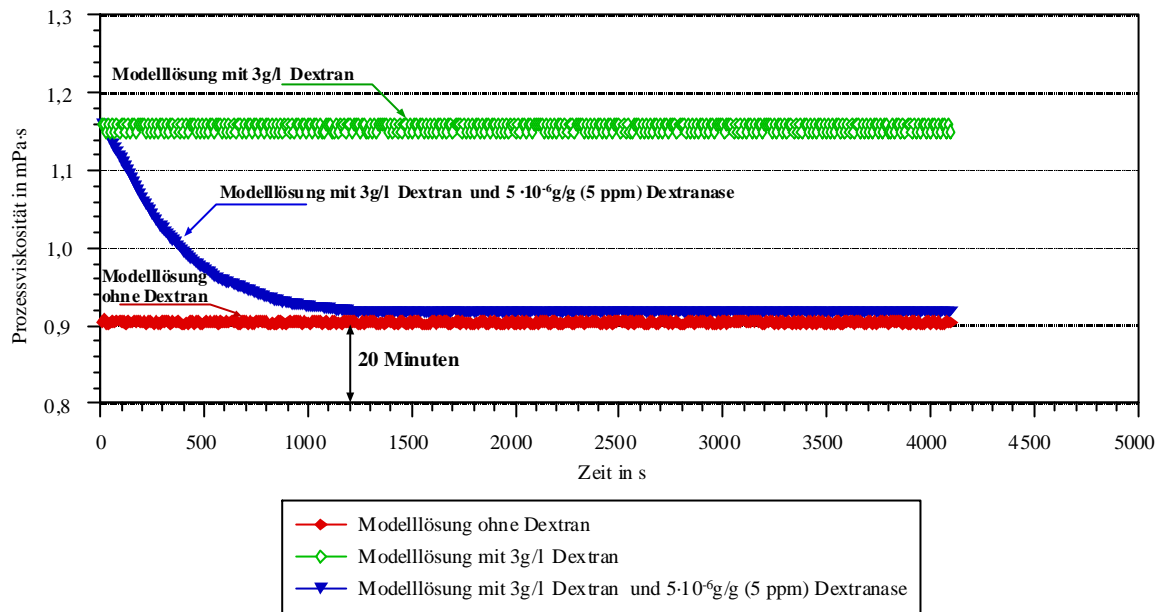


Abb. 74: Verlauf der Prozessviskosität der Dextran-Abbaureaktion (Dextranasezusatz $5 \cdot 10^{-6}$ g/g)

Wie man in der Abbildung 74 sieht, resultiert aus der Zugabe der Dextranase eine Viskositätsabnahme bis zu einem minimalerreichbaren Viskositätswert. Darüber hinaus kann aus der Abbildung 74 die Reaktionsdauer des Dextranabbaus (bzw. die Dextranase-Aktivität) in der Modelllösung festgestellt werden. Zur Ermittlung der notwendigen Dextranasemenge bzw. der Aktivität der genannten Dextranase wurden unterschiedliche Dextranase-Präparate (Plus L, 2F und 3F) und Dextranase-mengen (von $5 \cdot 10^{-6}$ g/g (ppm), $10 \cdot 10^{-6}$ g/g (ppm) und $20 \cdot 10^{-6}$ g/g (ppm)) in der Modelllösung (mit 3g/l Dextran) zugegeben. Abbildung 75 zeigt die ermittelte Reaktionsdauer des Dextranabbaus in der Modelllösung und deren Relativität zueinander.

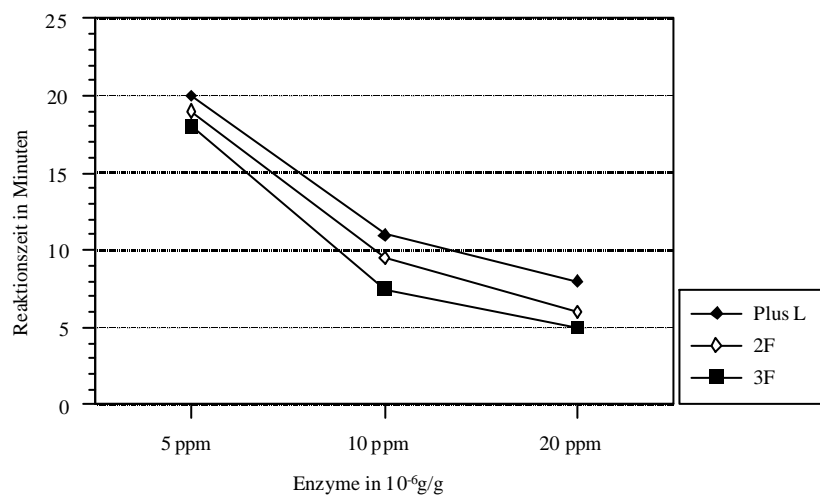


Abb. 75: Reaktionsdauer des Dextranabbaus beim Einsatz unterschiedlicher Dextranasepräparate und der Enzymmenge

Es kann geschlussfolgert werden, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Dextranase 3F eine geringere Reaktionszeit zum Dextranabbau bzw. eine größere Aktivität aufweist. Die rheologische Messmethode ist für eine weitere Optimierung der Prozessbedingungen und Dextranase-Menge beim Einsatz der Dextranase in großtechnischen Anlagen sehr gut geeignet.

9 Schlussfolgerungen für weitere Untersuchungen

Wie aus der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit geschlussfolgert wurde, kann man mit dem rheologischen Messverfahren die ablaufende Vorgänge in den Fluiden mit geringerem Trockensubstanzgehalt bei der Zuckerherstellung am Beispiel des Extraktreinigungsprozesses erfassen. Die ermittelten Erkenntnisse sind für die Vertiefung des Standes der Technik von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang können folgende Schlussfolgerungen für weitere Untersuchungen abgeleitet werden:

Das fluiddynamische Verhalten des Extraktes (aus dem Technikum des Berliner Zuckerinstituts) wurde mit Hilfe eines Hochleistungsrheometers ermittelt. Die Erkenntnisse zum nicht-Newtonschen Verhaltens des Extraktes sollen zur Feststellung der Genauigkeit und Übereinstimmung der ermittelten Ergebnisse mit Extrakten aus großtechnischen Anlagen vor Ort mit geeigneter Rheometertechnik auf ihr Fließverhalten hin untersucht werden.

Die rheologische Detektion zur Erfassung ablaufender Vorgänge in der Vorkalkung und in der 1. Carbonatation liefert einen präzisen Messwert in Form einer physikalischen Größe als Steuergröße für die Regelungstechnik. Bei der Anwendung des rheologischen Messverfahrens kann in großtechnischen Anlage eine optimierte Prozessführung gewährleistet werden. Die Einsatzmöglichkeit und die Reproduzierbarkeit des rheologischen Messverfahrens zur Ermittlung der Prozessführungsgröße für die Durchführung der Vorkalkung und der 1. Carbonatation in der großtechnischen Anlage sollen mit Hilfe weiterer Applikationsuntersuchungen überprüft werden.

Die rheologische Ermittlung des pH-Wert-Endpunktes der Vorkalkung und der 1. Carbonatation stellt ein effizientes Messverfahren dar. Dieses kann im Labor und bei vorhandenen Betriebsbedingungen mit geringen Aufwand und höherer Auflösung im Vergleich mit dem konventionellen Messverfahren durchgeführt werden. Diese Messverfahren können in den kommenden Kampagne in verschiedenen Betrieben getestet werden.

Die rheologische definierte Temperatur-Verweilzeit-Korrelation der Vorkalkung ist für die Optimierung der Vorkalkung eine wichtiger Parameter. Die genaue Einhaltung dieser Korrelation ist für die optimale Durchführung der Vorkalkung und insbesondere für die Durchführung der sogenannten kalten Vorkalkung von großer Bedeutung. Weiterhin kann die entwickelte pH-Wert-Führung der Vorkalkung (mit Hilfe des rheologischen Verlaufes der Vorkalkung) im Vergleich mit der konventionellen Führung der Vorkalkung untersucht werden. Dieser Vergleich kann bezogen auf die Qualitätsmerkmale der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation und des gereinigten Extraktes in der großtechnischen Anlage ausgewertet werden.

Der positive Einfluss der sogenannten kalten Vorkalkung auf die Qualität des gereinigten Extraktes wurde bereit mit Hilfe der Versuche im Labor und in der großtechnischen Anlage (Werk B) untersucht. Der weitere industrielle Einsatz der kalten Vorkalkung bietet weitere Untersuchungsfelder zur Optimierung der Vorkalkung für die kalte Fahrweise und Überprüfung und Erweiterung der ermittelten Kenntnisse im Bereich der Extraktreinigung mit kalter Vorkalkung.

Die Untersuchungen des Einflusses der Dextrankonzentration auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation kann zur Feststellung der Übereinstimmung der ermittelten Ergebnisse durch Lagerungsversuche unterstützt werden. Dabei sollen die eingefrorenen Zuckerrüben unter ungünstigen Bedingung auftauen und verderben. Der daraus zu gewinnende Extrakte mit nativen Dextran soll mit der standardisierten Extraktreinigung bis zur Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation verarbeitet werden. Die Filtrierbarkeit dieser Suspension ist zu ermitteln.

Das rheologische Messverfahren zur Ermittlung der Dextranase-Aktivität zeichnet sich als eine hervorragende Möglichkeit bei der Verarbeitung von frostgeschädigten Zuckerrüben im industriellen Maßstab zur Festlegung der Einsatzkonzentration aus. Dieses Messverfahren soll weiterhin zur praxisorientierten Optimierung beim Einsatz der Dextranase zur Reduzierung der auftretenden Filtrationsschwierigkeiten bei Verarbeitung der frostgeschädigter Zuckerrüben getestet werden.

Es kann mit Hilfe von Lagerungsversuchen der Einfluß von Dextran auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation und der Einfluß von Dextranase auf die Reduzierung der Filtrationsschwierigkeiten bei der Verarbeitung von dextranhaltigen Extrakt aus Lagerungsversuchen ermittelt werden.

10 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Promotionsarbeit war die Problematik der Anwendung moderner rheologischer Methoden zur Erfassung und Optimierung der Prozessparameter im Bereich der Extraktreinigung, um den Stand des Wissens über den Ablauf der chemischen bzw. physikalischen Vorgänge der Extraktreinigung zu vertiefen.

Das Fließverhalten des Extraktes und der Einfluss der hochmolekularen Bestandteile auf das Fließverhalten wurden vor Ort in Zuckerfabriken konventionell (Kapillarviskosimetrie) und zur Strukturdetektion mit Hilfe eines High Tech Labor-Rheometers (UDS 200) untersucht. Es kann festgestellt werden, dass die dynamische Viskosität des Rübenextraktes nicht konstant ist sondern eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit vom Potenztyp darstellt. Die nicht-Newtonsche Abweichung ist im wesentlichen von dem Anteil hochmolekularer in Lösung befindlicher Bestandteile abhängig.

Ermittelt wurde weiter die Viskosität des Filtrates der 1. Carbonation mittels eines Kapillar-Viskosimeters. Außerdem wurden die Einflüsse des Trockensubstanzgehaltes und der Temperatur auf die Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonation quantifiziert. Weiterhin wurde die Viskosität von Extrakten aus großtechnischen Anlagen zur Feststellung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in Abhängigkeit des Einflusses der Kampagnedauer, Jahrgang und die Standorte in den unterschiedlichen Werken als „dynamischen Viskosität“ mittels Kapillarviskosimetrie für betriebliche Zwecke ermittelt.

Zur rheologischen Erfassung des Verlaufes der Extraktreinigungsprozessschritten, wie die Vorkalkung, die Hauptkalkung und die 1. Carbonation sowie die Ermittlung des Einflussparameters (Temperatur und pH-Wert) wurde ein Online-Rheometer (PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1) verwendet. Eine Methode zur rheologischen Ermittlung des pH-Wert-Endpunktes der Vorkalkung und der 1. Carbonation konnte entwickelt werden. Diese wurde mit anderen Methoden verglichen und es wurde ein Vergleich der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation bei der einstufigen und progressiven Vorkalkung durchgeführt.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit der Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes im Labormaßstab mit Extrakten aus frischen und alterierten Rüben (unterstützt durch die Lagerungsversuche) und im technischen Maßstab im „Werk B“ in der Kampagnen 1999 und 2000 untersucht und quantifiziert. Die Untersuchungen der Einflüsse der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes zeigen eine Zunahme der Farbe (Filtrat der 2. Carbonation und Dicksaft) und des Kalksalzgehaltes sowie eine Abnahme des Extraktreinigungseffektes und der effektiven Alkalität bei Erhöhung der Vorkalkungstemperatur. Die kalte Fahrweise der Vorkalkung ist

allerdings nur mit der Berücksichtigung der Temperatur-Verweilzeit-Korrelation zu empfehlen. Darüber hinaus muß beachtet werden, dass die kalte Fahrweise der Vorkalkung gegen eine mikrobiologische Kontamination empfindlich ist. Deshalb soll in der ersten Vorkalkungskammer ein pH-Wert von 8,5 – 9,0 realisiert werden.

Außerdem wurde der Einfluss der Dextrankonzentration (auf die Technologieführung) in einer Modelllösung (extraktähnlich) und im Extrakt aus großtechnischen Anlagen auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation mit einer standardisierten Extraktreinigung bis zur Calciumcarbonatsuspension ermittelt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Zunahme der Dextrankonzentration zu einer Verschlechterung der Filtrierbarkeit durch die Abnahme der Partikelgrößen und Zunahme der Partikelgrößenverteilung führen kann. Die infolge sphärischer Barrieren durch Dextranmoleküle resultierende Erhöhung des Filtrationskoeffizienten und der Trübung im Überstand der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation sowie die Verringerung des mittleren Partikeldurchmessers indizieren eine Verschlechterung der Filtrierbarkeit.

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde der Einsatz von Dextranase zum Abbau von Dextran durch die Erfassung der Viskositätsabnahme der dextranhältigen Modelllösung mit Hilfe des Online-Rheometers (PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1) ermittelt. Dadurch wurde die notwendige Dextranaseaktivität (drei verschiedene Dextranasen) rheologisch bestimmt und miteinander verglichen. Dieses Messverfahren bietet weiterhin eine reproduzierbare Möglichkeit zur Optimierung des Dextranaseeinsatzes bei der Verarbeitung der frostgeschädigten Zuckerrüben in großtechnischen Anlagen.

Das vorgeschlagene rheologische Messverfahren kann als Laborverfahren mit hoher Auflösung und kurzer Messzeit zur Optimierung der Fahrweise der Extraktreinigung beitragen. Der Serieneinsatz des rheologischen Messverfahrens ist in der Technik nicht möglich, da die Messkopfgestaltung für die rauen Produktionsbedingungen während der Extraktreinigung nicht geeignet ist.

11 Literaturverzeichnis

- Ajdari Rad, M., 1998:** „Rübenlagerung und sein Einfluss auf Rübeninhaltsstoffe und Verarbeitbarkeit unter Berücksichtigung des Flockungsverhaltens und Dünnsaftqualität“, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin
- Baczek, F. A., Jesic, V. M., 1974:** „Bestimmung des optimalen Flockungspunktes bei Vorkalkung und erster Carbonatation“, Zucker 27, 475-476
- Barfoed, S., Mollgaard, A., 1987:** „Dextranase löst Dextranprobleme in DDS-Zuckerfabriken“, Zuckerind. 112, 391-395
- Barrow, G. M., 1977:** „Physikalische Chemie, Teil III: Mischphasenthermodynamik, Elektrochemie, Reaktionskinetik“, 3. neubearbeitete Auflage, Bohmann-Verlag, Wien
- Bass, R. J., Jobling, M. J., 1971:** „Some new developments in Control engineering, Einige Neuentwicklung in der Regelungstechnik von Zuckerfabriken“, Int. Sugar J. 73, 132-135 und 166-170
- Baumgarten, G., 1970:** „Die Entwicklung der Braunschweiger Saftreinigung“, Zucker 23, 729-737
- Beiß, U., 1994:** „Zum Betaingehalt der Zuckerrübe“, Zuckerind. 119, 112-117
- Belitz, H. D., Grosch, W., 1992:** „Lehrbuch der Lebensmittelchemie“, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York
- Bohl, W., 1984:** „Technische Strömungslehre“, 6. Auflage, VEB Fachbuchverlag Leipzig
- Bohn, K., 1959:** „Ionenaustauschermethode zur Gesamtsäurebestimmung von Zuckerrübe und Zuckerfabriksäften“, Zuckererzeugung 3, 272-276
- Bohn, K., Kristott, J. U., Müller, U., Schick, R., 1990:** „Untersuchungen über den Amid-Abbau während der Saftreinigung sowie über Veränderungen von Inhaltsstoffen während der Saftreinigung“, Zuckerind. 115, 834-839
- Böttger, S., Steinmetzer, W., 1960:** „Das Verhalten von L-Glutamin während der Zuckerfabrikation“, Zuckerind. 10, 281-290
- Brieghel-Müller, A., 1940:** „Über Filtrationsuntersuchungen“, Nyt Nordisk Forlag, Kjøbenhavn
- Brieghel-Müller, A., Brüniche-Olsen, H., 1953:** „Neuere Gesichtspunkte zur zweiten Saturation“, Zucker 35, 144-149
- Bruijn, de. J. M., 2000:** „Verarbeitung von frostgeschädigten Rüben bei der CSM und der Einsatz von Dextranase“, Zuckerind. 125, 898-902
- Bubnik, Z., Kadlec, P., Urban, D., Bruhns, M., 1995:** „Sugar Technologists Manual“, 8th Ed., Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin

- Buchholz, K., Bliesener, K. M., Buczys, R., Thielecke, K., Mieke, D., 2000:** Zusammensetzung von Zuckerrüben und Zuckerrohr und das chemische Verhalten Inhaltsstoffe während der Verarbeitung, in: van der Poel, P., W.; Schiweck, H.; Schwartz, T., (Herg.): „Zuckertechnologie Rüben- und Rohrzuckerherstellung“, Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 123-223
- Buchholz, K., Bruhns, M., 1994:** „Über die Kampagne 1993/94 und neuere technische Entwicklungen“, Zuckerind. 119, 351-371
- Buchholz, K., Schliephake, D., 1988:** „Über die Kampagne 1987 und neuere technologische Entwicklungen“, Zuckerind. 113, 361-397
- Buczys, R., 1994:** „Kalkungscarbonation-Saftreinigungsverfahren bei frostgeschädigten Rüben“, Zuckerind. 119, 983-989
- Buczys, R., 1998:** „Kalkverbrauch, Filtration und Saftqualität“, Zuckerind. 123, 117-121
- Buczys, R., Mieke, D., Buchholz, K., 1993:** „Glutaminabbau im Prozess der Zuckergewinnung“, Zuckerind. 118, 259-265
- Burba, M., Nitzschke, U., Rittersbusch, R., 1984:** „Die N-Assimilation der Pflanze unter besonderer Berücksichtigung der Zuckerrübe“, Zuckerind., 109, 613-628
- Büsching, L., 1977:** „Erfahrungen mit der Saftreinigung bei Einhaltung des nach modifizierten Baczek-Jesic-Methode bestimmten optimalen Flockungspunkte Vorkalkung und 1. Carbonation“, Zucker, 30, 595-600
- Butler, B. P., 1969:** „Some Guidelines for Flocculation and Clarification in the Sugar industry“, Proc, Queensland Soc. Sugar Cane Technologists 36, 225-232
- Carruthers, A., Ordfield, J. F. T., 1956:** „Pectin and polysaccharides in beet juices and molasses“, Br. Sugar. Corp., 9th Techn. Conf., 1-41
- Christoph, D., Schmidt, T., Senge, B., 1998:** „Fließeigenschaften von reinen und technischen Saccharoselösungen im Temperaturbereich von 30 bis 130 °C“, Zuckerind. 123, 876-882
- Grasmann, W., Parisek, O., 1969:** „Messen und Regeln des Durchflusses und der Dichte von Dicksaft und Dünnsaft“, Zucker, 22, 432-438
- Cronewitz, T., Rohm, H., Witte, G., 1992:** „Messtechnische Überwachung und Prozessführung bei der Kristallisation der Saccharose“, Zuckerind. 117, 15-23
- Dedek, J., 1949/50:** „Grundbedingungen für die Filtrierbarkeit des Saftes der 1. Carbonation“, Sucr. Belge 69, 73-83
- Dedek, J., 1962:** „Die Adsorption verschiedener Nichtzuckerstoffe an Calciumkarbonat“, Z. Zuckerind. 12, 14-16
- Delavier, H. J., 1966:** „Automatische Regelung der Kristallisation im Kochapparat“, Z. Zuckerind., 16, 704-707

- DIN 1301, Teil 1-3, 1993/1978/1979:** Einheiten; Einheitsnamen, Einheitenzeichen (Teil 1, 1993), 1-6; Allgemein angewendete Teile und Vielfache 8Teil 2, 1978), 1-11; Umrechnungen für nicht mehr anzuwendende Einheiten (Teil 3, 1979), 1.6; Normenausschuß Einheiten und Formelgrößen (AEF) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin
- DIN 19 227, Teil 1, 1993:** Leittechnik-Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozessleittechnik-Darstellung von Aufgaben, Deutsche Elektrotechnische Kommission im DIN und VDE (DKE), Normenausschuß Chemischer Apparaturbau (FNCA) im DIN, Normenausschuß Zeichnungswesen (NZ) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, 1-23
- DIN 19 227, Teil 2, 1991:** Leittechnik-Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozessleittechnik-Darstellung von Einzelheiten, Deutsche Elektrotechnische Kommission im DIN und VDE (DKE), Normenausschuß Zeichnungswesen (NZ) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, 1-24
- DIN 32 625, 1989:** Stoffmenge und davon abgeleitete Größen -Begriffe und Definitionen, Arbeitsausschuß Chemische Terminologie (AChT), Normenausschuß Einheiten und Formelgrößen (AEF), Normenausschuß Materialprüfung (NMP), Normenausschuß Wasserwesen (NAW), Normenausschuß Laborgeräte und Laboreinrichtungen (FNLa) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, 1-10
- Dörfler, H., D., 1994:** „Grenzflächen und Kolloidchemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, Deutschland
- Drago, J., Delavier, H. J., 1967:** „Über rheologisches Verhalten und Viskositätsbeeinflussung von Sukroslösungen“, Z. Zuckerind. 17, 185-193 und 251-261
- Ehrenberg, J., Keßler, K., 1997:** „Anwendung der Hochfrequenzmesstechnik zur Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes in Lösungen und Suspensionen sowie zur Regelung von Verdampfungskristallisatoren“, Zuckerind. 122, 100-108
- Faviell, M. K., Logie, J. R., Karren, B. L., 1991:** „The Canadian experience with DS juice purification“, Zuckerind. 116, 103-109
- Freed, B., Hibbert, D., 1955:** „Nitrogenous constituents of beet sugar factory juices and molasses“, Intern. Sugar J. 57 399-404
- Eszterle, M., 1990:** „Viscosity and Molecular Structure of Pure Sucrose solutions“, Zuckerind. 115, 263-267
- Grabka, J., 1982-a:** „Die thixotropen Eigenschaften der kolloidalen Niederschläge im Vorkalkungssaft“, Zuckerind. 107, 765-769
- Grabka, J., 1982-b:** „Die Rheologie des Zuckerkalkcarbonatkomplexes“, Zuckerind. 107, 1024-1027

- Grabka, J., Brzezinski, S., Palka, A., 1999:** „Automatische Messung des Filtrationskoeffizienten FK“, Zuckerind. 124, 787-789
- Grießbach, R., 1957:** „Anionenaustauscher in Theorie und Praxis“, Berlin
- Häßlein, H. P., Langhans, B., 1996:** „Prozessautomatisierung in der Zuckerfabrik, Stand und Weg in die Zukunft“, Zuckerind. 121, 563-570
- Hennemann-Liedloff, O., 1955:** „Beiträge zur Kenntnis des Rübenpectins“, Dissertation, Technische Hochschule Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- Hess, W. F., 1991:** „Maschinen und Apparaten zur Fest/Flüssig-Trennung“, Vulkan Verlag Essen, Deutschland
- Hidi, P., 1969:** „Aspects of Colloid Chemistry of Cane Juice Clarification“, Sugar J. 32, Heft 4, 27-32
- Hoffmann, R. D., 1979:** „Beeinflussung der Abtrennbarkeit des Carbonatationsniederschlags der Rübenzuckergewinnung durch Rohsaftinhaltsstoffe“, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- Ignatowitz, E., 1992:** „Chemietechnik“, 4. Überarbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. Haan-Gruiten
- Kemter, H., 1973:** „Die automatische Regelung der Eindampfkristallisation mit dem Rheomat-Regelsystem“, Z. Zuckerind. 23, 249-259
- Kemter, H., 1976:** „Programmablauf der Rheometer-Kochautomatik RHECRYMAT“, Z. Zuckerind. 26, 195-204
- Kohn, R., 1965:** „Über die Koagulation der Kolloidstoffe des Rübensaftes“, Zucker 18, 1-10, 39-45
- Kohn, R., Mojzis, P., 1964:** „Mechanismus der Aggregation der CaCO_3 -Teilchen in der Saccharoselösung durch Einwirkung von Pectin“, Zucker, 17, 477-482, 514-517
- König, H., 1997:** „Automatisierungstechnik- Entwicklung, Stand und Perspektiven“, Zuckerind. 122, 194-199
- König, H., 1998:** „Generationswechsel bei Prozessleitsystemen in der Zuckerfabrik“, Zuckerind. 123, 112-116
- Kraus, W., Stark, T., Ajdari Rad, M., Mauch, W., 1997:** „Untersuchungen zur optimalen Kolloidfällung in der Vorkalkung“, Zuckerind. 122, 91-99
- Kraus, W., Stark, T., Cronewitz, T., Mauch, W., 1999:** „Untersuchungen zur Fällung und Abtrennung von Nichtsaccharosestoffen in der Saftreinigung“, Zuckerind. 124, 11-18
- Kreipe, 1955:** „Dextran“, Z. Zuckerind. 5, 526-528

- Kubadinow, N., Wieninger, L., 1970:** „Verhalten der Nichtzuckerstoffe bei der Verarbeitung der Rübe, 1. Das Verhalten einiger Nichtzuckerstoffe der Rübe bei der Rohsaftgewinnung, Jahresberichte 1969/70, Zuckerforschungsinstitut (Wien), 105-107
- Lippmann, E. O. von, 1937:** „Verzeichnis von Mitteln zur Reinigung, Entfärbung und Klärung zuckerhältiger Säfte und Erzeugnisse“, Dtsch. Zuckerind., 67, 87, 105, 125, 151
- Loncin, M., 1969:** „Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie“, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main
- Madsen, R. F., 1988:** „Das dänische Saftreinigungssystem“, Zuckerind. 113, 33-37
- Madsen, R. F., 2000:** Extraktreinigung, in: van der Poel, P., W.; Schiweck, H.; Schwartz, T., (Herg.): „Zuckertechnologie Rüben- und Rohrzuckerherstellung“, Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 485-584
- Madsen, R. F., Nielsen, W. K., 1978:** „Die Kampagne 1977 in der „ A/S De Danske Sukkerfabrikker“, Zuckerind. 103, 831-840
- Mantovani, G., 1963:** „Untersuchungen über die Saccharosekristallisation in Gegenwart von Betain“, Z. Zuckerind. 13, 559-562
- Mc Ginnis, R. A., 1971:** Chemistry of the Beet and Processing Materials, in: Mc Ginnis, R. A., (Hrsg.): „Beet-Sugar Technology“, 3. Ed. Beet Sugar Development Foundation Fort Collins 25-63
- Müller, W., 1985:** Flockung, in: Weiß, S.; Berghoff, W.; Grahn, E.; Gruhn, G.; Güsewell, M.; Robel, H.; Schubert, M., (Herg.): „Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden-Teil 3 Mechanisches Trennen in fluider Phase“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 62-71
- Naveau, G., 1952:** „Etudes sur le Prechaulage et l’Epuration des Jus“, Sucr. Belge 71 (1951/52), 437-451
- Oeljeschläger, R., 1979:** „Störungs- und wartungsfreiere pH-Messung zur Regelung der Carbonatation durch bessere Anordnung der Messstelle“ Zuckerind. 104, 298-300
- Oldfield, J. F. T., Shore, M., Senior, M., 1971:** „Reglage du pH du Sirop for exchange de Cations, Dicksaft-pH-Einstellung durch Kationenaustausch“, Sucr. Belge 90, 251-261
- Otzerov, D. V., Saprnov, A. R., Suetina, O. V., 1987:** „About some chemical reactipredefecation“, Sakh. Prom. 61, H. 5, 25-27
- Parker, C., Atkins, P., Bhella, R., 1998:** „On-line alkalinity-A novel approach“, Zuckerind. 122, 712-713

- Perez, P. V., Diaz, I., Juanes, M., 1986:** „Influence of the Low-Frequency Mechanical Vibrations on the Rheological Properties of Low-Purity Massecuites“, Zuckerind. 111, 234-237
- Pilnik, W., 1988:** Pectine, in: Heiss, R., (Herg.) : „Lebensmitteltechnologie“ 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo, 228-234
- Poel, P. W. van der, Schiweck, H., Schwartz, T., 2000:** „Zuckertechnologie Rüben- und Rohrzuckerherstellung“, Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin
- Poel, P. W. van der, Visser, N. H. M. de, 1988:** „Saftreinigung bei der CSM“, Zuckerind. 113, 22-26
- Prey, V., Andres, H., Braunsteiner, W., Holle, H., 1971:** „Die Chemie der Saftreinigung“, Z. Zuckerind. 21, 323-328
- Prey, V., Braunsteiner, W., Andres, H., 1974:** „Die quantitative Bestimmung des Betains in Zuckerfabrikationsprodukten“, Z. Zuckerind. 24, 242-244
- Prey, V., Holle, H., 1974:** „Chemie der Saftreinigung“, Z. Zuckerind. 24, 113-118
- Prey, V., Schindlbauer, H., Pieh, St., 1970:** „La determination spectroscopique de la betaine dans les produits de sucrerie“, Sucr. Belge 89, 449-454
- Puke, H., Buchholz, K., Lieker, H. P., Thielecke, K., 1995:** „New assessment of the technical quality of suger beet Analytical and statistical evaluation“, 20th Assembly Commission Internationale Technique de Sucrerie (C.I.T.S.), 131-140
- Rathje, W., Delavier, H. J., Gelen, H., 1966:** „Der Calciumkarbonatniederschlag als Anionenaustauscher“, Z. Zuckerind. 16, 386-392
- Reinefeld, W., 1972:** „Über die Kampagne 1971“, Zucker, 25, 445-454
- Reinefeld, E., 1986:** „Über die Kampagne 1985“, Zuckerind. 111, 303-314
- Reinefeld, E., 1988:** Rübenzucker, in: Heiss, R., (Herg.) : „Lebensmitteltechnologie“ 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo, 248-258
- Reinefeld, E., Bliesener K. M., Reinefeld A., Rexilius L., 1975:** „Gaschromatographische Untersuchung zum Verhalten von Nichtzuckerstoffen beim technischen Prozess der Zuckergewinnung“, Commission Internationale Technique de Sucrerie (C.I.T.S.), Compte Rendues de la 15^e Assemblee Generale, Wien ,125-145
- Reinefeld, E., Miehe, D., 1988:** „Beobachtungen und Untersuchungen im Saftreinigungsprozess“, Zuckerind. 113, 15-20
- Reinefeld, E., Schneider, F., Thielecke, K., Hoffmann, R. D., 1980:** „Untersuchungen über die bei der technischen Reinigung von Zuckersäften auftretende Fällung sowie über den Einfluss der Einzelkomponenten auf die Abtrennbarkeit“, Z. Zuckerind. 105, 139-146

- Reinefeld, E., Schneider, F., 1983:** „Analytische Betriebskontrolle in der Zuckerindustrie“ Teil A/B/C, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin
- Robel, H., 1985:** Mechanisches Trennen in fluider Phase, in: Weiß, S.; Berghoff, W.; Grahn, E.; Gruhn, G.; Güsewell, M.; Robel, H.; Schubert, M., (Herg.): „Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden-Teil 3“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 62-71
- Rösner, G., Hein, W., Pollach, G., 1993:** „Einfache automatische Glucosebestimmung zur Rübenqualitätsbewertung“ Zuckerind. 118, 24-28
- Rüger, J., Langhans, B., Alender, S., 1995:** „Einsatz von Fuzzy Control für die Automatisierung einer Schnitzeltrocknung“, Zuckerind. 120, 387-398
- Rusbüldt, V., 1964:** „Fortschritte in der Mess- und Regelungstechnik für den Prozess der Zuckerherstellung“, Zucker 17, 619-624
- Scherer, W., Stelzig, C. Ch., 1967:** „Einsatz von Prozessrechnern in der Zuckerindustrie“, Zucker, 20, 431-436
- Schiweck, H., 1968:** „Das automatische kontinuierliche Messen einiger technischer Größen während des Produktionsprozesses in der Zuckerfabrik“, Zucker, 21, 494-510
- Schiweck, H., De Beukelaer, C. J., Vogel, M., 1993:** „Das Verhalten der stickstoffhaltigen Nichtzuckerstoffe von Rüben während des Fabrikationsprozesses“, Zuckerind. 118, 15-23
- Schiweck, H., Kozianowski, G., Anderlei, J., Burba, M., 1994:** „Berechnung der Dicksaft-Nichtzuckermasse aus Rübenanalysen-Vorschlag für eine Gleichung zur Bewertung der technischen Rübenqualität“, Zuckerind. 119, 268-282
- Schleweis, W., 1952:** „Eine neuartige Kalkmilch-Dosierung“, Zuckerind. 1, 27
- Schliephake, von D., Beyer, P., 1977:** „Beitrag zum Filtrationsverhalten von Carbonatationsschlämmen“, Zucker, 27, 405-419
- Schlosser, H., 1956:** „Aus meinem Tagebuch der Kampagne 1955“, Zucker 6, 180-186
- Schmidt, T., 2000:** „Viskosität- und Oberflächenspannungsverhalten von reinen und technischen Saccharoselösungen“, Diss. Technische Universität zu Berlin
- Schmidt, T., Christoph, D., Senge, B., 2000:** „Oberflächenspannungsverhalten von reinen und technischen Saccharoselösungen“, Zuckerind. 125, 175-180
- Schneider, F., 1954:** „Einige Erfahrungen und Erkenntnisse aus der Kampagne 1953/54“, Zucker, 7, 137-143
- Schneider, F., 1956:** „Aus der Kampagne 1955/56“, Zucker 9, 144-151
- Schneider, F., 1957:** „Eigenschaften und Verhalten frostgeschädigter Rüben bei der Zuckerfabrikation“, Zucker 10, 375-383
- Schneider, F., 1964:** „Einiges aus der Kampagne 1963/64“, Zucker 17, 441-451
- Schneider, F., 1969:** „Einiges aus der Kampagne 1968/69“, Zucker 22, 441-451

- Schneider, F., 1971:** „Einiges aus der Kampagne 1970“, Zucker 24, 557-566
- Schneider, F., Emmerich, A., Finke, D., 1967:** „Zur Viskosität hochkonzentrierter Zuckersirupe“, Zucker, 20, 487-501
- Schneider, F., Hoffmann-Walbeck H. P., 1951:** „Über das Rübenpectin in Säften der Zuckerfabrikation“, Zucker, Beihefte, 4, 48-53
- Schneider, F., Hoffmann-Walbeck H. P., Abdou M. A. F., 1967:** „Entwicklung von Mikroorganismen in Rübensäften, Schwemm- und Waschwasser bei niedrigen Temperaturen“, Zucker, 20, 633-638
- Schneider, F., Reinefeld, E., 1968:** Saftgewinnung, in: Schneider, F., (Hrsg): „Technologie des Zuckers“, Verlag M. & H. Schaper, Hannover, 173-260
- Schneider, F., Hoffmann-Walbeck H. P., Abdou M. A. F., 1969-a:** „Über Polysaccharidbildner in der Zuckerfabrikation“, Zucker, 22, 465-473
- Schneider, F., Hoffmann-Walbeck H. P., Abdou M. A. F., 1969-b:** „Über Polysaccharidbildner in der Zuckerfabrikation“, Zucker, 22, 561-566
- Schneider, F., Reinefeld, E., Bliesener, K. M., 1971-a:** „Untersuchungen zum Fällungsverhalten von Rohsaftinhaltsstoffen“, Zucker, 24, 493-499
- Schneider, F., Reinefeld, E., Thielecke, K., 1971-b:** „Bestimmung von Dextran und Lävan in technischen Zuckersäften“, Zucker, 24, 153-158
- Schneider, F., Reinefeld E., Hoffmann-Walbeck H. P., 1968:** Die Rübe und ihre Zusammensetzung, in: Schneider, F., (Hrsg.): „Technologie des Zuckers“, Verlag M. & H. Schaper, Hannover, 1-172
- Schneider, F., Schliephake, D., Klimmek, A., 1963:** „Über die Viskosität von reinen Saccharoselösungen“, Zucker, 16, 465-473
- Schore, M., Dutton, J. U., Houghton, B. J., 1983:** „Evaluation of deteriorated beet“, Int. Sugar J. 85, 106-110, 136-139
- Senge, B., Christoph, D., 1995:** „Rheologische Untersuchungen zum Transportverhalten von Carbonatationsschlamm“, Zuckerind. 120, 209-217
- Silin, P. M., 1958:** „Technologie der Rübenzuckerfabrikation“, Moskau
- Silin, P. M., Silina, S. A., 1954:** „Viskosität von Melassen“, Z. Zuckerind. 159-160
- Smolnik, H. D.; Delavier, H. J., 1972:** „Fließanomalien von Rohrzuckerfabriksmelassen“, Z. Zuckerind. 22, 498-506 und 615-627
- Sommer, E., 1957:** „Betain in der Rübe und in Zuckerfabrikationsprodukten“, Z. Zuckerind., 7, 330-331
- Sommer, E., 1960:** „Biochemische und technologische Untersuchungen an Zuckerrüben der Kleinwanzlebener Züchtungen N, E und Multi N im Laufe der Vegetationsjahre 1958 und 1959 unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffsubstanzen“, Z. Zuckerind., 10, 591-595

- Sommer, E., 1961:** „Biochemische und technologische Untersuchungen an Zuckerrüben der verschiedener Zuchttrichtungen unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffsubstanzen“, Z. Zuckerind., 11, 378-382
- Sommer, E., 1962:** „Biochemische und technologische Untersuchungen an Zuckerrüben der verschiedener Zuchttrichtungen unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoffsubstanzen“, Z. Zuckerind., 12, 487-491
- Spengler, O., Böttger, S., Tödt, F., 1933:** „Über die zweckmäßigste Art der Vorseidung und die dadurch erreichbaren Vorteile“, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. 82, 1-51
- Spengler, O., Böttger, S., 1933:** „Über die zweckmäßigste Zugabe des Scheidekalkes zum Kalten Rohsaft“, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. 83, 107-124
- Stanek, V., 1904:** „Über das Betainperjodid und über die quantitative Bestimmung des Betains durch eine Lösung von Jod in Jodkalium“, Zuckerind. Böhm., 28, 578-583
- Stark, J. B., Goodban, A., E., Owens, H. S., 1951-b:** „Purification of suger juice“, Ind. Eng. Chem. 43, 603-605
- Steels, J. D., Schoth, R. M., Jensen, J., 2001:** „Eine einfache, schnelle enzymatische spektrophotometrische Dextranbestimmung“, Zuckerind. 126, 264-268
- Steinle, G., Fischer, E., 1978:** „Hochdruckflüssigkeitschromatographische Methode zur Bestimmung von Betain in Zuckerfabrikationsprodukten“ Zuckerind., 103, 129-131
- Steinmetz, K., Buczys, R., Buchholz, K., 1998:** „Qualität frostgeschädigter Rüben“, Zuckerind., 123, 933-942
- Steinmetzer, W., 1972:** Beitrag zur Biochemie und Verwendung des Rübeninhaltsstoffs Betain“, Zucker 25, 48-57
- Strohermann, G., 2000:** „Messtechnik im Chemiebetrieb“, 9.Aufgabe, Oldenbourg-Industrieverlag, Wien
- Stoppok, E., Buchholz, K., 1994:** „Einsatz von Dextranase und Bestimmung ihrer Aktivität bei der Verarbeitung von alterierten Zuckerrüben“, Zuckerind. 119, 476-481
- Strube, W., 1970:** „Studie Saftreinigung“, Forschungsbericht. Halle: Institut für Zuckerwirtschaft
- Strube, W., 1984:** Chemisch-technische Prozesskontrolle, in: Autorenkollektiv: „Die Zuckerherstellung“, 3.Aufgabe, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 576-636
- Sutherland, G., K., 1960:** „Polysaccharides and the Viscosity of Mill Syrups“, Int. Suger J., 62185-186
- Szabolcs, O., Prey, V., 1959:** „Zur Bestimmung des Betains“, Z. Zuckerind. 9, 517-518
- Szekrenyesy, T., Paradi, L., Hangyal, K., Liktor, K., 1985-a:** „Prinzipielle Fragen der Viskosimetrie von Zucker-Füllmassen insbesondere von Nachproduktfüllmassen“, Zuckerind., 110, 296-302

- Szekrenyesy, T., Paradi, L., Hangyal, K., Liktör, K., 1985-b:** „Viskosität von Nachproduktfüllmassen: Einfluss von Kristallgehalt und Kristallgröße sowie Anwendungsmöglichkeiten der Viskosimetrie“, Zuckerind. 110, 586-590
- Teschner, F., 1984:** Extraktreinigung, in: Autorenkollektiv: „Die Zuckerherstellung“, 3. Aufgabe, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 207-273
- Thiele, H., 1950:** „Praktikum der Kolloidchemie“, Verlag von Dr. D. Steinkopff, Frankfurt-Main
- Thiele, H., Langen, A., 1968:** „Zuckerkristallisation mit der Rheometer-Kochautomat“, Z. Zuckerind. 18, 469-474, 544-547, 656-660
- Thiele, H., Langen, A., 1969:** „Zuckerkristallisation mit der Rheometer-Kochautomat“, Z. Zuckerind. 19, 218-223
- Thiele, H., 1970:** „Weiterentwicklung der Rheometer-Kochautomatik“, Z. Zuckerind. 20, 316-317
- Toth, L., Sagaser, J., England, R., 1998:** „Limex waste lime regeneration in operation“ Int. Sugar J., 100, 11-15
- Trearchis, G. P., 1967:** „Process Control-Past, Present and Future as Applied to a Refinery wash House, Prozessregelung- Früher, heute und morgen in der Affinationsabteilung der Zuckerraffinerie“, Sugar J. 30, H. 2, 30-33
- Troy, A. A., 1966/67:** „Selecting Temperature Measuring and Control Instruments, Auswahl von TemperaturMess- und regelinstrumenten“, Sugar J. 29, H. 9, 36-42
- Tschersich, J., 1988:** „Aspekte zur apparativen Ausrüstung von Saftreinigungsanlagen“, Zuckerind. 113, 488-491
- Tscheuschner, H., D., 1993:** Rheologische Eigenschaften von Lebensmittelsystemen, in: Weipert. D; Tscheuschner, H. D.; Windhab, E., (Hrsg.): „Rheologie der Lebensmittel“, B. Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg 101-149
- Tscheuschner, H., D., 1996:** Physiko-chemische Grundlagen disperser Lebensmittel, in: Tscheuschner, H., D., (Hrsg.): „Grundzüge der Lebensmitteltechnik“, 2. neubearbeitete Auflage, B., Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg 89-133
- Tzschäzsch, O., 1999:** „Rheologische Detektion der Saccharosekristallisation in Verdampfungskristallisator“, internes Arbeitsmaterial
- Urbaniec, K., Vaccari, G., Andreoli, F., Mantovani, G., 1995:** „Raw juice continuous concentration and crystallization: Possibele schemes for the energy supply“, 20th Assembly Commission Internationale Technique de Sucrerie (C.I.T.S.), 322-331
- Vaccari, G., Mantovani, G., Sgualdino, G., 1991:** „Cooling crystallization of raw juice“, Int. Sugar. J. 93, 71-74
- Vasatko, J., 1934/35:** „Koagulation im Rübensäfte“, V. Basisches Gebiet. Einfluss des Kalkes. Z. Zuckerind. cech. Rep. 59, 313-320

- Vasatko, J., Studnický, J., Smelik, A., 1964:** „Einfluss der Kolloide und die Änderung der Viskosität im Rübensaft“, Listy Cukr. 80, 287-290
- Verhaart, M. L. A., Visser, N., H., M., 1962:** „Eine genauere Analyse des alkoholischen Niederschlags in Zuckerfabrikssäften“, Z. Zuckerind. 12, 657-662
- Vernois, G., 1971:** „Füllstands- und Dichtemessung mit Gammastrahlen“, Z. Zuckerind. 21, 121
- Vetter, J., 2000:** Extraktion, in: van der Poel, P., W.; Schiweck, H.; Schwartz, T., (Herg.): „Zuckertechnologie Rüben- und Rohrzuckerherstellung“, Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin, 329-382
- Vukov, K., 1976:** „Über die Adsorption von Saftfarbstoffen an Calciumcarbonat“, Zucker 29, 49-53
- Wagnerowski, K., Dabrowska, D., Dabrowski, C., 1964:** „Einfluss des Schaumes von Nachproduktfüllmasse auf Viskosität und Erschöpfung der Melasse“, Z. Zuckerind. 14, 133-135
- Wallenstein, H. D., Bohn, K., 1963:** „Säuren in Rüben und Säften“-4. Mitteilung: Die Änderung des Anionengehaltes während der Fabrikation, Z. Zuckerind. 13, 125-131
- Weidenhagen, R., Baumgarten, G., 1968:** Saftreinigung, in: Schneider, F., (Hrsg.): „Technologie des Zuckers“, 2. Aufl., Verlag M. & H. Schaper, Hannover, 261-366
- Weiß, S., Berghoff, W., Grahn, E., Gruhn, G., Güsewell, M., Robel, H., Schubert, M., 1985:** „Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden-Teil 3 Mechanisches Trennen in fluider Phase“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim,
- Willenberg, W., 1951:** „Galacturonsäurebestimmung an Zuckerfabrikssäften“, Zucker 4, 159-167
- Wirner, H., 1958:** „Über klinisches Dextran“, Zuckerind. 9, 442-445
- Wittstock, E., 1953:** „Kolloidchemische Betrachtungen zur Saftreinigung unter besonderer Berücksichtigung der Eiweiße“, Z. Zuckerind. 3, 361-364
- Wöhlert, W., 1984:** Inhaltsstoffe der Zuckerrübe, in: Autorenkollektiv: „Die Zuckerherstellung“, 3. Aufgabe, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 65-75
- Wolf, S., 1965:** „Einige Kriterien zur Saftreinigung mittels Kalks und Kohlensäure“, Z. Zuckerind. 15, 573-579
- Zagrodzki, S., Zagrodzki, S. M., 1970:** „Anwendung des Induktometers zur Alkalitätsmessung in Zuckersäften“, Zucker 23, 504-508

Tab. 37: Analytische Ergebnisse der hergestellten Modelllösungen

Parameter	Einheit	
Aussehen		klar
w _{TS}	%	16,80
w _z	%	15,25
q	%	90,77
pH-Wert der Modelllösung		6,20
pH-Wert nach der Einstellung mit Schwefelsäure		6,00
Acidität	g CaO/100 ml	0,032
Alkalisierung bis pH-Wert		11,40
optimaler Flockungspunkt bei 55 °C		11,50
Alkalität nach der Vorkalkung	g CaO/100 ml	0,11

Tab. 38: Technische Daten des Online-Rheometers PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1

Parameter	Technische Daten
Vorgabebereich Mediumdichte	0,400 bis 3,999 g/cm ³
Druckbereich	0 – 150 bar
Resonanzfrequenz	ca. 8500 Hz hier 8850 Hz
maximale Umgebungstemperatur	110 °C
Messbereich der kinematischen Viskosität	0,1 bis 3·10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹
Messbereich der dynamischen Viskosität	0,3 bis 100 mPa·s
Messdauer für eine einzelne Viskositätsbestimmung	52 Meßwerte pro Minute

Tab. 39: Technische Daten des UDS 200 Messgerätes

Parameter	Technische Daten
Drehmomentbereich	0,5 µNm bis 150 mNm
Drehmomentauflösung	0,1 µNm
Winkelauflösung	<1 µrad
Drehzahlbereich	10 ⁻⁵ bis 1000 min ⁻¹
Frequenzbereich	10 ⁻⁴ bis 100 Hz
Temperaturbereich	-180...600 °C
Schubspannung	10 ⁻³ bis 10 ⁵ Pa
Schergeschwindigkeitsbereich	10 ⁻⁶ bis 10 ⁵ s ⁻¹
Viskositätsbereich	0,5 bis 8,5·10 ¹¹ mPa·s

Tab. 40: Zusammensetzung der verwendeten Extrakte in der Kampagne 2000

		Werke				
Parameter	Einheit	A	B	C	D	E
Trockensubstanzgehalt	%	17,00	17,00	17,00	17,00	17,00
Zuckergehalt	%	15,50	15,65	15,58	15,75	15,70
Reinheit	%	91,17	92,06	91,65	91,64	92,35
pH-Wert		6,30	6,18	6,10	6,01	5,95
Acidität	g CaO/100ml	0,028	0,025	0,024	0,022	0,021
Gesamtsäuregehalt	meq/100 g TS	32,20	30,55	31,20	33,00	31,50
Pectingehalt als Galakturonsäure	mg/kg TS	900	880	855	875	889
Invertzuckergehalt	mg/kg TS	7600	5800	6200	7800	6500
Glucose	mg/kg TS	5400	4200	4500	5200	4800
Fructose	mg/kg TS	2200	1600	1700	2600	1700
Gesamtstickstoffgehalt	mg/kg TS	873	790	840	810	790
Asparaginsäure	mg/kg TS	901	845	795	820	857
Threonin	mg/kg TS	254	240	258	218	230
Serin	mg/kg TS	505	455	485	475	495
Asparagin	mg/kg TS	930	880	910	868	900
Glutaminsäure	mg/kg TS	598	578	610	590	625
Glutamin	mg/kg TS	7850	6890	7510	7420	7700
Glycin	mg/kg TS	40	37	39	35	41
Alanin	mg/kg TS	301	255	270	328	339
Valin	mg/kg TS	360	310	327	358	390
Cystin	mg/kg TS	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Methionin	mg/kg TS	50	44	42	49	58
Isoleucin	mg/kg TS	350	305	324	289	310
Leucin	mg/kg TS	321	280	259	340	289
Tyrosin	mg/kg TS	688	645	710	654	745
Phenylalanin	mg/kg TS	35	28	26	38	28
Gamma-Aminobuttersäure	mg/kg TS	1350	1100	1240	1110	1200
Histidin	mg/kg TS	122	108	98	130	145
Lysin	mg/kg TS	65	55	58	62	74
Arginin	mg/kg TS	125	110	100	145	155

Tab. 41: Zusammensetzung der verwendeten Filtrate der 1. Carbonatation in der
Kampagne 2000

		Werke				
		A	B	C	D	E
Parameter	Einheit					
Trockensubstanzgehalt	%	17,00	17,00	17,00	17,00	17,00
Zuckergehalt	%	15,95	16,05	15,90	16,00	16,04
Reinheit	%	93,82	94,41	93,53	94,11	94,35
pH-Wert		10,95	11,05	10,90	11,10	10,85
Pectingehalt als Galakturonsäure	mg/kg TS	<100	<100	<100	<100	<100
Invertzuckergehalt	mg/kg TS	<100	<100	<100	<100	<100
Glucose	mg/kg TS	<50	<50	<50	<50	<50
Fructose	mg/kg TS	<50	<50	<50	<50	<50
Gesamtstickstoffgehalt	mg/kg TS	705	680	715	690	700
Asparaginsäure	mg/kg TS	588	525	540	570	590
Threonin	mg/kg TS	210	175	185	198	188
Serin	mg/kg TS	502	452	480	475	512
Asparagin	mg/kg TS	795	710	745	721	755
Glutaminsäure	mg/kg TS	990	810	879	845	900
Glutamin	mg/kg TS	1920	1750	1850	1822	1970
Glycin	mg/kg TS	78	65	68	75	80
Alanin	mg/kg TS	255	210	280	272	245
Valin	mg/kg TS	325	275	310	358	310
Cystin	mg/kg TS	0	0	0	0	0
Methionin	mg/kg TS	55	44	46	52	55
Isoleucin	mg/kg TS	330	280	290	310	289
Leucin	mg/kg TS	320	245	278	241	289
Tyrosin	mg/kg TS	650	580	599	610	640
Phenylalanin	mg/kg TS	24	21	22	27	29
Gamma-Aminobuttersäure	mg/kg TS	1462	1200	1280	1350	1440
Histidin	mg/kg TS	50	42	45	47	55
Lysin	mg/kg TS	55	41	48	45	49
Arginin	mg/kg TS	85	65	70	74	78

Tab. 42: Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation unterschiedlicher Werke in der Kampagne 2000 ($\vartheta = 20\text{ °C}$; $w_{TS} = 17\text{ %}$)

Kampagne 2000				Kampagne 2000			
Standort	Datum	η_{EX} in mPa·s	$\eta_{Düsl}$ in mPa·s	Standort	Datum	η_{EX} in mPa·s	$\eta_{Düsl}$ in mPa·s
Werk A	18.10	1,9796	1,7004	Werk C	26.10	1,9625	1,7199
Werk A	18.10	1,9886	1,6999	Werk C	26.10	1,9750	1,7058
Werk A	18.10	1,9750	1,7099	Werk C	26.10	1,9645	1,7054
Werk A	19.10	1,9673	1,6989	Werk C	27.10	1,9657	1,7082
Werk A	19.10	1,9589	1,7050	Werk C	27.10	1,9727	1,7100
Werk A	19.10	1,9680	1,7201	Werk C	27.10	1,9555	1,7040
Werk A	20.10	1,9513	1,7156	Werk C	27.10	1,9600	1,7080
Werk A	20.10	1,9650	1,7090	Werk C	27.10	1,9700	1,7090
Werk A	20.10	1,9701	1,7055	Werk C	27.10	1,9680	1,7100
Werk A	21.10	1,9610	1,7253	Werk D	31.10	1,9770	1,7250
Werk A	21.10	1,9793	1,7131	Werk D	31.10	1,9670	1,7255
Werk A	21.10	1,9680	1,7020	Werk D	31.10	1,9750	1,7240
Werk A	22.10	1,9893	1,7030	Werk D	01.11	1,9878	1,7190
Werk A	22.10	1,9680	1,7177	Werk D	01.11	1,9985	1,7254
Werk A	22.10	1,9750	1,7089	Werk D	01.11	1,9858	1,7170
Werk A	23.10	1,9600	1,7150	Werk D	02.11	1,9845	1,7240
Werk A	23.10	1,9750	1,7188	Werk D	02.11	1,9768	1,7150
Werk A	23.10	1,9680	1,7090	Werk D	02.11	1,9858	1,7140
Werk B	10.10	2,0263	1,7146	Werk D	03.11	1,9814	1,7180
Werk B	10.10	2,0339	1,7236	Werk D	03.11	1,9954	1,7162
Werk B	10.10	2,0439	1,7036	Werk D	03.11	1,9710	1,7149
Werk B	11.10	2,0576	1,7021	Werk D	04.11	1,9650	1,7200
Werk B	11.10	2,0345	1,7189	Werk D	04.11	1,9848	1,7191
Werk B	11.10	2,0276	1,7261	Werk D	04.11	1,9768	1,7185
Werk B	12.10	2,0445	1,7169	Werk D	06.11	1,9840	1,7168
Werk B	12.10	2,0589	1,7220	Werk D	06.11	1,9731	1,7210
Werk B	12.10	2,0343	1,7095	Werk D	06.11	1,9889	1,7240
Werk B	13.10	2,0474	1,7099	Werk E	10.11	1,9890	1,7180
Werk B	13.10	2,0378	1,7180	Werk E	10.11	1,9778	1,7240
Werk B	13.10	2,0147	1,7258	Werk E	10.11	1,9850	1,7260
Werk B	14.10	2,0115	1,7241	Werk E	11.11	1,9745	1,7180
Werk B	14.10	2,0254	1,7185	Werk E	11.11	1,9950	1,7220
Werk B	14.10	2,0450	1,7200	Werk E	11.11	1,9857	1,7150
Werk B	16.10	2,0222	1,7184	Werk E	13.11	1,9790	1,7190
Werk B	16.10	2,0215	1,7241	Werk E	13.11	1,9850	1,7205
Werk B	16.10	2,0158	1,7280	Werk E	13.11	1,9912	1,7250
Werk C	25.10	1,9643	1,7095	Werk E	14.11	1,9650	1,7248
Werk C	25.10	1,9674	1,7094	Werk E	14.11	1,9755	1,7190
Werk C	25.10	1,9758	1,7058	Werk E	14.11	1,9852	1,7180
Werk C	25.10	1,9682	1,7106	Werk E	15.11	1,9745	1,7157
Werk C	25.10	1,9598	1,7053	Werk E	15.11	1,9800	1,7245
Werk C	25.10	1,9602	1,7106	Werk E	15.11	1,9758	1,7168
Werk C	26.10	1,9598	1,7153	Werk E	16.11	1,9785	1,7201
Werk C	26.10	1,9519	1,7189	Werk E	16.11	1,9820	1,7189
Werk C	26.10	1,9605	1,7078	Werk E	16.11	1,9680	1,7185

Tab. 43: Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation von „Werk A“ in den Kampagnen 1999 - 2001 ($\vartheta = 20\text{ °C}$; $w_{\text{TS}} = 17\text{ \%}$)

		Jahrgang (Kampagne)					
		1999		2000		2001	
Standort	Datum	η_{Ex} in mPa·s	$\eta_{\text{Düsl}}$ in mPa·s	η_{Ex} in mPa·s	$\eta_{\text{Düsl}}$ in mPa·s	η_{Ex} in mPa·s	$\eta_{\text{Düsl}}$ in mPa·s
Werk A	18.10	2,0098	1,7320	1,9796	1,7004	1,9878	1,7022
Werk A	18.10	2,0004	1,7340	1,9886	1,6999	1,9874	1,6950
Werk A	18.10	2,0074	1,7300	1,9750	1,7099	1,9850	1,7050
Werk A	19.10	1,9987	1,7280	1,9673	1,6989	1,9758	1,7080
Werk A	19.10	1,9850	1,7290	1,9589	1,7050	1,9800	1,6950
Werk A	19.10	1,9746	1,7326	1,9680	1,7201	1,9758	1,6990
Werk A	20.10	1,9948	1,7290	1,9513	1,7156	1,9788	1,6950
Werk A	20.10	1,9995	1,7280	1,9650	1,7090	1,9748	1,6987
Werk A	20.10	2,0048	1,7289	1,9701	1,7055	1,9809	1,6985
Werk A	21.10	2,0105	1,7256	1,9610	1,7253	1,9788	1,6974
Werk A	21.10	2,0110	1,7280	1,9793	1,7131	1,9789	1,6955
Werk A	21.10	2,0040	1,7290	1,9680	1,7020	1,9877	1,7005
Werk A	22.10	2,0107	1,7320	1,9893	1,7030	1,9779	1,6975
Werk A	22.10	2,0048	1,7289	1,9680	1,7177	1,9820	1,6985
Werk A	22.10	1,9808	1,7347	1,9750	1,7089	1,9850	1,6988
Werk A	23.10	1,9907	1,7289	1,9600	1,7150	1,9790	1,6975
Werk A	23.10	1,9920	1,7315	1,9750	1,7188	1,9825	1,6952
Werk A	23.10	1,9948	1,7280	1,9680	1,7090	1,9805	1,69487

Tab. 44: Zusammensetzung der Extrakte zur Ermittlung der dynamischen Viskosität

Parameter	Einheit	Zuckerinstitut	großtechnische Anlage
Trockensubstanzgehalt	%	16,25	18,00
Zuckergehalt	%	14,65	16,25
Reinheit	%	89,88	90,45
pH-Wert		6,02	6,12
Acidität	g CaO/100 ml	0,035	0,028
Gesamtsäuregehalt	meq/100 g TS	43,05	32,20
Pectingehalt als Galakturonsäure	mg/kg TS	1184	900
Invertzuckergehalt	mg/kg TS	9200	7600
Glucose	mg/kg TS	6400	5400
Fructose	mg/kg TS	2800	2200
Gesamtstickstoffgehalt	mg/kg TS	910	873
Asparaginsäure	mg/kg TS	k. A.	923
Threonin	mg/kg TS	k. A.	276
Serin	mg/kg TS	k. A.	545
Asparagin	mg/kg TS	k. A.	970
Glutaminsäure	mg/kg TS	k. A.	617
Glutamin	mg/kg TS	k. A.	7957
Glycin	mg/kg TS	k. A.	45
Alanin	mg/kg TS	k. A.	321
Valin	mg/kg TS	k. A.	403
Cystin	mg/kg TS	k. A.	Sp.
Methionin	mg/kg TS	k. A.	56
Isoleucin	mg/kg TS	k. A.	386
Leucin	mg/kg TS	k. A.	337
Tyrosin	mg/kg TS	k. A.	628
Phenylalanin	mg/kg TS	k. A.	30
Gamma-Aminobuttersäure	mg/kg TS	k. A.	1546
Histidin	mg/kg TS	k. A.	131
Lysin	mg/kg TS	k. A.	75
Arginin	mg/kg TS	k. A.	165

Tab. 45: Mittelwert der Extraktviskositäten (Dreifachbestimmung) bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzgehalten

Temperatur in °C	η in mPa·s			
w _{TS}	15	16	17	18
0	3,3812	3,5579	3,7635	3,9800
10	2,4000	2,5520	2,7045	2,8891
20	1,8000	1,8823	1,9771	2,0798
30	1,3891	1,4365	1,4988	1,5782
40	1,1169	1,1542	1,2117	1,2489
50	0,9120	0,9447	0,9883	1,0288
60	0,7475	0,7810	0,8237	0,8764
70	0,6511	0,6664	0,6853	0,7247
80	0,5579	0,5717	0,5909	0,6169

Tab. 46: Ermittelte Viskosität des Extraktes (Dreifachbestimmung) mit 1, 2 und 3 g/l
Pectinzugabe

	η in mPa·s						
Temperatur in °C	20	30	40	50	60	70	80
Extrakt (Pectinzugabe 0 g/l)	1,977	1,499	1,212	0,988	0,824	0,685	0,591
Extrakt (Pectinzugabe 1 g/l)	2,555	1,929	1,522	1,235	1,032	0,859	0,687
Extrakt (Pectinzugabe 2 g/l)	3,393	2,545	1,976	1,600	1,320	1,092	0,910
Extrakt (Pectinzugabe 3 g/l)	4,328	3,243	2,599	2,046	1,666	1,369	1,114

Tab. 47: Ermittelte Viskosität des Extraktes (Dreifachbestimmung) mit 1, 2 und 3 g/l
Dextranzugabe

	η in mPa·s						
Temperatur in °C	20	30	40	50	60	70	80
Extrakt (Dextranzugabe 0 g/l)	1,977	1,499	1,212	0,988	0,824	0,685	0,591
Extrakt (Dextranzugabe 1 g/l)	2,191	1,718	1,360	1,097	0,908	0,774	0,658
Extrakt (Dextranzugabe 2 g/l)	2,521	1,931	1,521	1,246	1,034	0,864	0,730
Extrakt (Dextranzugabe 3 g/l)	2,862	2,206	1,742	1,410	1,176	0,964	0,818

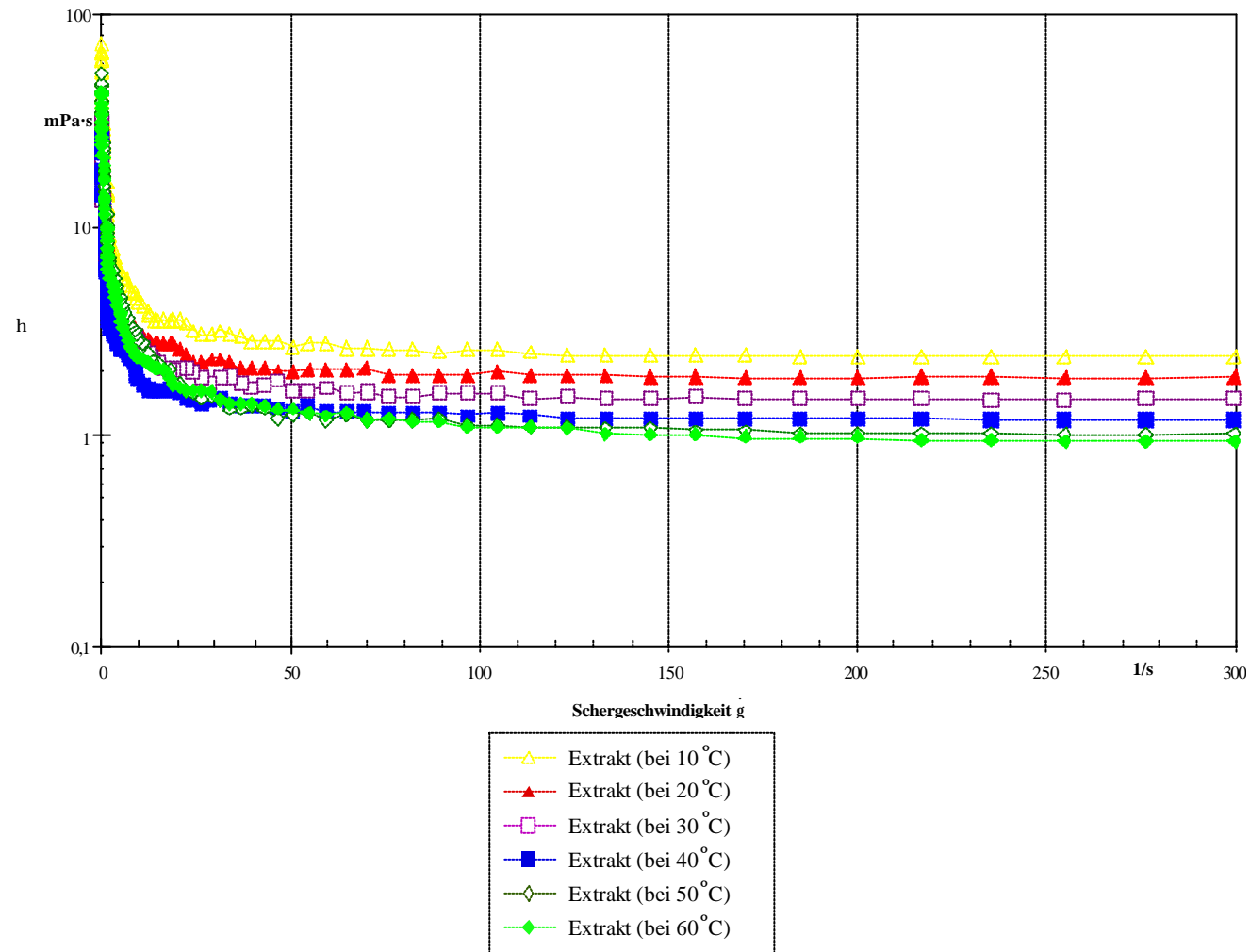


Abb. 76: Viskositätskurve des unfiltrierten Rübenextraktes ($w_{TS} = 16,00\%$) in einem Temperaturbereich von 10 – 60 °C

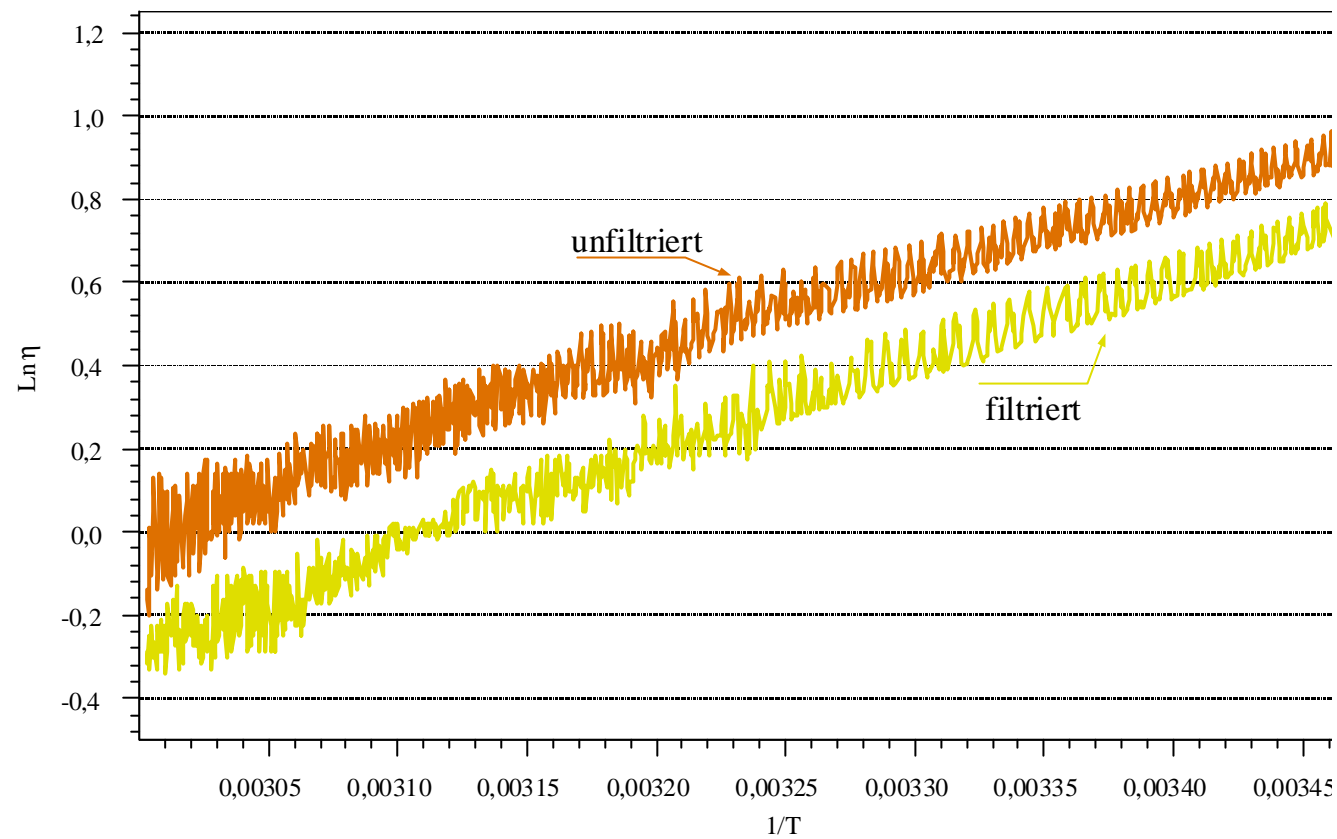


Abb. 77: Logarithmische Darstellung der ermittelten Extraktviskosität (filtriert und unfiltriert) mit Hilfe eines Hochleistungsrheometers (UDS 200, Luftlagerreometer) als Funktion der Temperatur

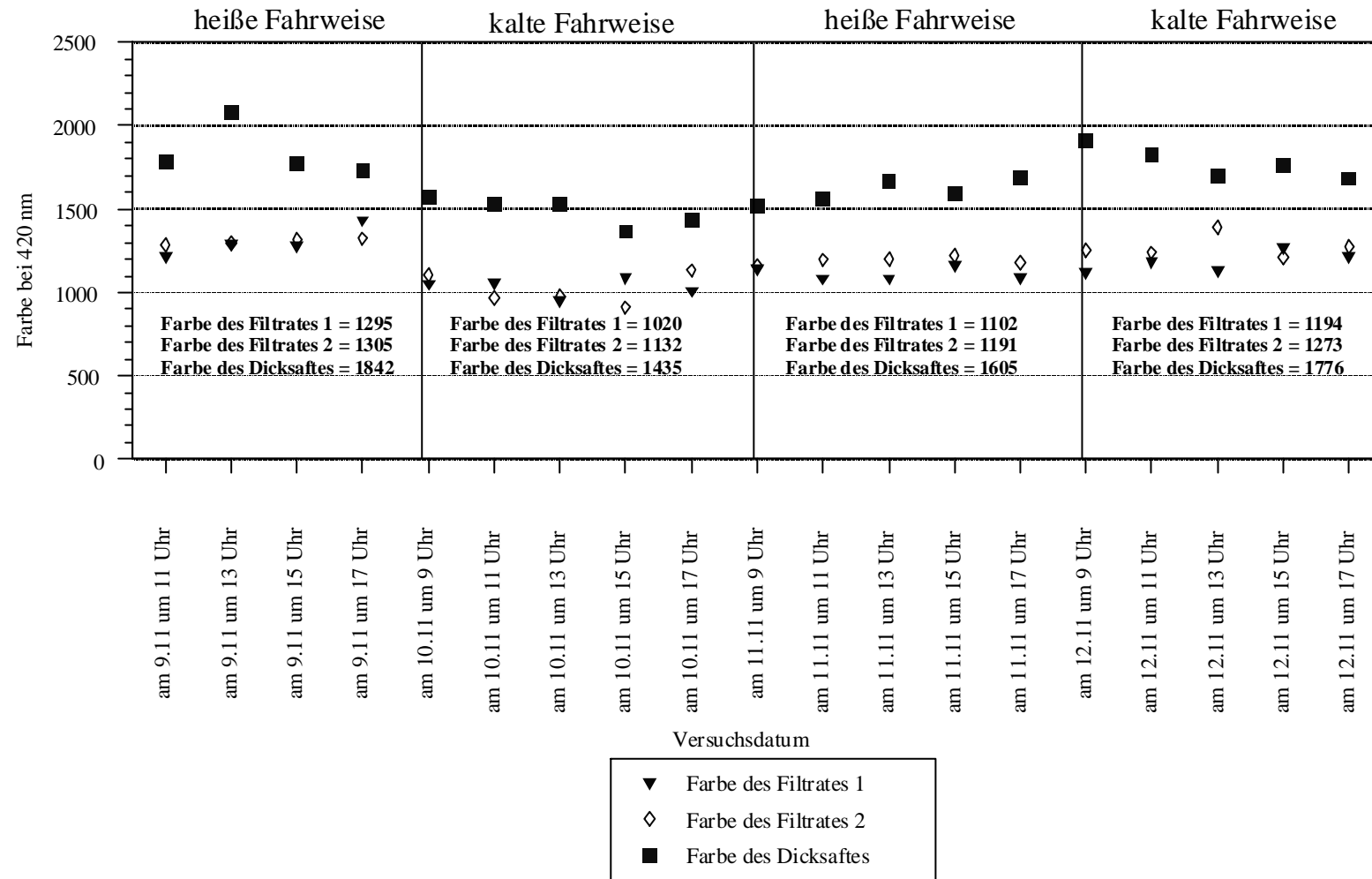


Abb. 78: Farbe des Filtrates der 1. bzw. 2. Carbonatation und des Dicksaftes während des ersten Untersuchungszeitraumes im "Werk B" in der Kampagne 2000

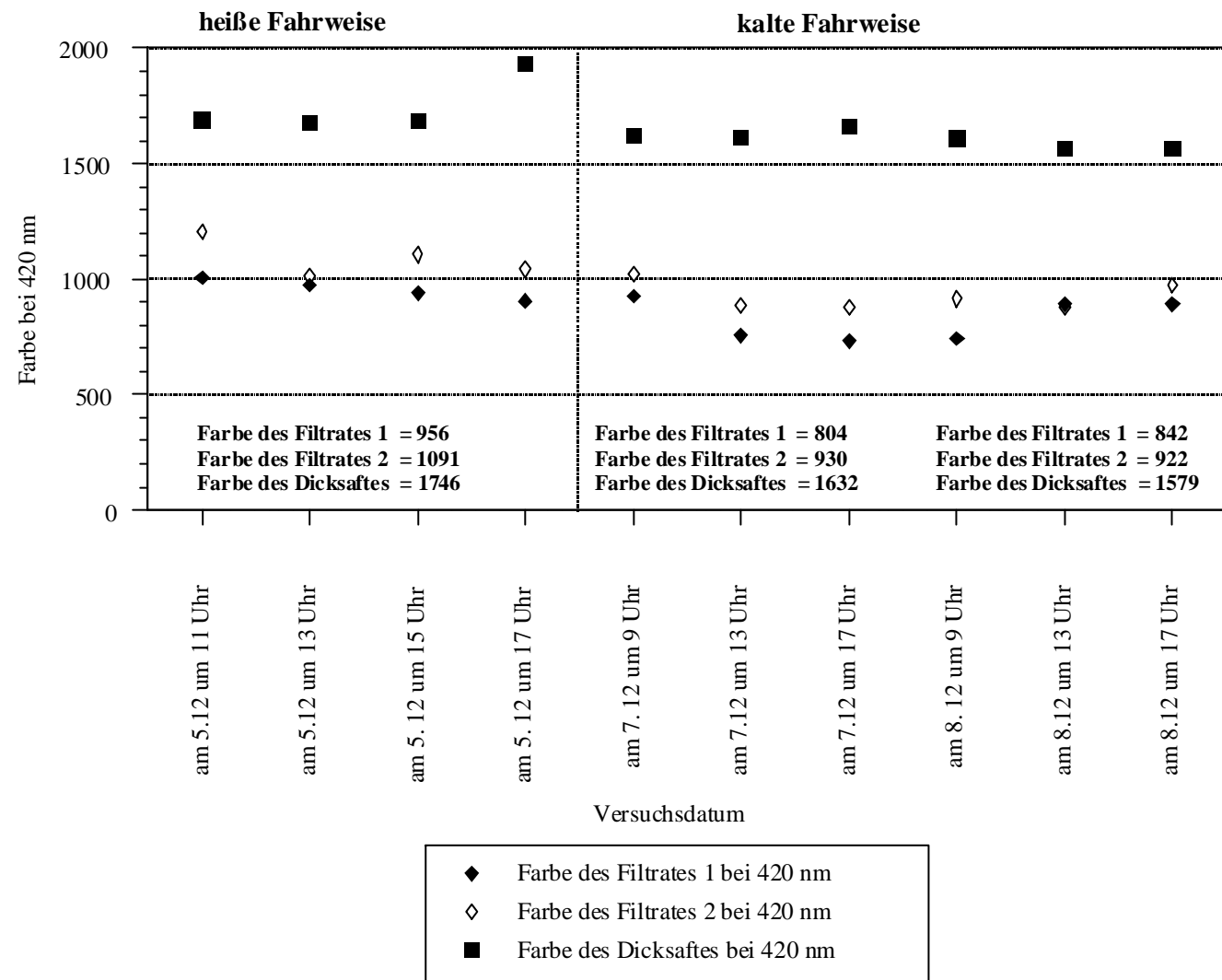


Abb. 79: Farbe des Filtrates der 1. bzw. 2. Carbonatation und des Dicksaftes während des zweiten Untersuchungszeitraumes im „Werk B“ in der Kampagne 2000

Tab. 48: Zusammensetzung des Filtrates der 1. Carbonation zur Ermittlung der dynamischen Viskosität

Parameter	Einheit	großtechnische Anlage
Trockensubstanzgehalt	%	18,00
Zuckergehalt	%	16,60
Reinheit	%	92,22
pH-Wert		11,19
Alkalität	gCaO/100ml	0,089
Pectingehalt als Galakturonsäure	mg/kg TS	<100
Invertzuckergehalt	mg/kg TS	<100
Glucose	mg/kg TS	<50
Fructose	mg/kg TS	<50
Gesamtstickstoffgehalt	mg/kg TS	725
Asparaginsäure	mg/kg TS	627
Threonin	mg/kg TS	240
Serin	mg/kg TS	532
Asparagin	mg/kg TS	775
Glutaminsäure	mg/kg TS	958
Glutamin	mg/kg TS	1850
Glycin	mg/kg TS	89
Alanin	mg/kg TS	285
Valin	mg/kg TS	375
Cystin	mg/kg TS	0
Methionin	mg/kg TS	68
Isoleucin	mg/kg TS	350
Leucin	mg/kg TS	345
Tyrosin	mg/kg TS	685
Phenylalanin	mg/kg TS	24
Gamma-Aminobuttersäure	mg/kg TS	1662
Histidin	mg/kg TS	55
Lysin	mg/kg TS	62
Arginin	mg/kg TS	88

Tab. 49: Mittelwert der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation (Dreifachbestimmung)
bei unterschiedlichen Temperaturen und Trockensubstanzen

Temperatur in °C	η in mPa·s			
w _{TS}	15	16	17	18
0	3,0607	3,1568	3,3390	3,4591
10	2,1489	2,2382	2,3462	2,4282
20	1,6220	1,6828	1,7538	1,8205
30	1,2691	1,3145	1,3739	1,4270
40	1,0273	1,0641	1,1082	1,1452
50	0,8473	0,8750	0,9035	0,9374
60	0,7106	0,7369	0,7646	0,7945
70	0,6130	0,6288	0,6511	0,6790
80	0,5317	0,5510	0,5681	0,5892

Tab. 50: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes bei Verarbeitung der Proben aus Miete und Kühlraum

Parameter	Einheiten	Extrakte					
		aus der Rübenmiete			aus den Kühlraum		
Vorkalkungstemperatur	°C	20	40	60	20	40	60
Farbe des Filtrates der 1. Carbonatation	420 nm	3592	3773	6411	6039	6531	10820
Effektive Alkalität	g CaO/100 ml	-0,043	-0,057	-0,068	-0,139	-0,158	-0,198
Farbe des Filtrates der 2. Carbonatation	420 nm	5593	6074	7981	8082	9061	13607
Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes	g CaO/100 g TS	0,519	0,577	0,656	1,018	1,152	1,284
Extraktreinigungseffekt	%	26,22	21,30	20,74	30,39	27,53	23,82

Tab. 51: Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Qualität des gereinigten Extraktes

	Einheiten	Extrakte						
Vorkalkungstemperatur	°C	20	30	40	50	60	70	80
Farbe des Filtrates der 1. Carbonatation	420 nm	1630	1700	1527	1672	2022	2177	2525
Effektive Alkalität	g CaO/100 ml	+0,0003	-0,0005	-0,0020	-0,0030	-0,0050	-0,0090	-0,0130
Farbe des Filtrates der 2. Carbonatation	420 nm	1779	1783	1956	2011	2260	2366	2924
Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes	g CaO/100 g TS	0,109	0,112	0,129	0,135	0,158	0,173	0,200
Extraktreinigungseffekt	%	25,69	23,47	24,60	22,39	21,73	20,22	18,60

Danksagung

Herrn Prof. Dr. *B. Senge* möchte ich für die Überlassung des Themas und in besonderer Weise für die überaus freundliche und hilfreiche Unterstützung sowie für die zahlreichen Ratschläge und fachlichen Diskussionen danken. Modernste Meßmethoden wurden zur Verfügung gestanden.

Des weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. -Ing. *W. Mauch* und Herrn Prof. Dr. *H. Kunzek* für die aktive Unterstützung meiner fachlichen Entwicklung danken.

Der Fa. Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt, insbesondere Herrn Direktor Prof. Dr. *M. Kunz* von der Zentralabteilung Forschung, Entwicklung und Services und Herrn Direktor Dr. *van Malland* danke ich für die Themenstellung und die Unterstützung der Durchführung betrieblicher Versuche. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn *G. Witte* und Herrn Dr. *T. Michelberger* für die organisatorische Unterstützung dieser Arbeit, insbesondere für die kritischen und fachlichen Diskussionen.

Weiterhin danke ich allen Kollegen und Kolleginnen der Fakultät III – Prozesswissenschaften, insbesondere Frau *S. Schulz* für die analytische Unterstützung und Herrn *Blochwitz* für die technische Unterstützung und das angenehme erfrischende Arbeitsklima.

An dieser Stelle möchte ich meiner Frau *A. Shahidizenouz* und meinen Eltern besonders danken. Vor allem wegen ihrer stetigen Unterstützung und Hilfe ist es mir gelungen, diese Arbeit fertigzustellen.

Lebenslauf

Name und Vorname	Ajdari Rad Mohsen
Geburtsdatum	21.03.1963
Geburtsort	Tonekabon
Staatsangehörigkeit	Iran
Familienstand	verheiratet, Vater zweier Kinder

Schul- und Ausbildung

1967-1972	Grundschule in Maschhad
1972-1975	Sekundärschule in Maschhad
04.1975-10.1975	Englischkurs in Großbritannien
1975-1979	Gymnasium in Maschhad
1979-1987	Besuch der Teheran Universität für Lebensmitteltechnologie
1987	Abschluß des Studiums als Lebensmittelingenieur

Vorberufliche Praktika

04.1986-06.1986	Praktikum im staatlichen Labor für Lebensmittelqualitätskontrolle
06.1986-08.1986	Praktikum im Amt für Normungen
08.1986-10.1986	Praktikum in der Süßwarenfabrik
10.1986-02.1987	Praktikum in der Zuckerfabrik Karaj

Berufserfahrungen

1987-1989	Arbeit in einem Forschungsinstitut als Leiter der Lebensmittelabteilung
1989-1993	Arbeit in der Zuckerfabrik Schirin als Laborleiter und Betriebsingenieur
1990-1993	Arbeit im iranischen Zuckerinstitut als Lehrbeauftragter

Fortbildung

04.1993-09.1993	Deutschkurs im Goethe Institut Göttingen mit dem Abschluß PNDS
09.1993-09.1994	Zuckertechnologisches Aufbaustudium an der TU Berlin
09.1994	Abschluß des zuckertechnologischen Aufbaustudiums
01.1995-08.1998	Studium der Lebensmitteltechnologie mit Vertiefung in den Fachgebiet Zuckertechnologie sowie Energiewirtschaft und Anlageplanung an der Technischen Universität Berlin
08.1998	Abschluß des Studium als Dipl.-Ing.
09.1994-12.1994	Praktikum bei der Südzucker AG Mannheim/ Ochsenfurt Zentralabteilung, Forschung, Entwicklung und Services
09.1995-12.1995	Praktikum bei der Südzucker AG Mannheim/ Ochsenfurt Werk Waghäusel
01.1996-09.1998	Tutor im Fachbereich Zuckertechnologie der Technische Universität Berlin mit Unterrichtsaufgaben
1996 und 1997	Praktikum bei der Südzucker AG Mannheim/ Ochsenfurt Zentralabteilung, Forschung, Entwicklung und Services
01.1999	Beginn der Promotion an der Technische Universität Berlin
1998, 1999, 2000 und 2001	Verfahrenstechnische Untersuchungen bei der Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt in deutschen und belgischen Zuckerfabriken

**Inline-Online Erfassung von Prozessabläufen bei der Extraktreinigung im
Zuckerfabrikationsprozess**

-Thesen-

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Mohsen Ajdari Rad

aus dem Iran

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschluss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. M. H. Wagner

Gutachter: Prof. Dr. sc. tech. B. Senge

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. H. Kunzek

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Mauch

Berlin 2002

D 83

- 1 Eine aktuelle Beschreibung der fluiddynamischen Kennwerte von Extrakten und Filtraten der Extraktreinigung im Zuckerfabrikationsprozess liegt nicht vor. Aus dieser Grunde wurden umfangreiche Untersuchungen zur Ermittlung fluiddynamischer Kennwerte im Extraktgewinnung- und Extraktreinigungsprozess durchgeführt.
- 2 Unter betrieblichen Bedingungen mit Kapillarviskosimetrie durchgeführte Messungen an durch Filtration standardisierten Extrakten liefern aktuelle Daten im technologisch relevanten Trockensubstanzbereich von 15 – 18 % (Temperaturbereich von 0 – 80 °C). Messbedingt werden „dynamische Viskositäten“ ausgewiesen, die als Richtwerte verwendet werden können. Die Ergebnisse wurden in Form von Regressionsgleichung mit Potenzansätzen regressiert.
- 3 Bei der Untersuchung von Extrakten mit einem Hochleistungsrheometern (Z1 DIN Doppelspalt-Schersystem, gleiche Vorbehandlung des Extraktes) kann ein stark ausgeprägtes nicht-Newtonsches Verhalten im Schergeschwindigkeitbereich von 0,1 - 50 s⁻¹ festgestellt werden, was vorher nicht bekannt war.
- 4 Ursache der nicht-Newtonschen Abweichung ist in erster Linie der Gehalt enthaltener hochmolekularer Bestandteile. Zur Beschreibung des Deformationssystems wird der Modellansatz von OSTWALD/de WAELE mit einem Bestimmungsmaß von 0,98 – 0,94 vorgeschlagen.
- 5 Fließindex im Bereich von 0,6 – 0,8 (filtrierte Extrakte von ca. 0,65 und unfiltrierte Extrakte ca. 0,61) signalisieren eine erhebliche Abweichung von einem strukturlosen Zustand. Die geringe Fluidität der Extrakte gab bis dahin keinen Anlaß für derartige Untersuchungen.
- 6 Das nicht-Newtonsche Fließverhalten des Extraktes nimmt mit zunehmenden Konzentration an hochmolekularen Bestandteile wie z. B. Pectin zu. Als kritische Pectinkonzentration für den Umschlag des Deformationssystems wird eine Konzentration ≥ 2 g/l ermittelt.
- 7 Aus den Untersuchungsergebnissen des Einflusses der Pectin- bzw. Dextrankonzentration auf die Viskosität des Extraktes aus großtechnischen Anlagen und reinen Saccharoselösung kann festgestellt werden, dass das eingesetzte Pectin einen größeren Einflusses auf die Fluidviskosität im Vergleich zu Dextran bewirken. Die größere Wirkung von Pectin auf die Fluidviskosität trotz kleinerem Molekulargewicht im Vergleich zu Dextran kann infolge der

unterschiedlichen Struktur (hier mehr Kugelform, Gestalt, hydrodynamischer Durchmesser und effektive Volumen d. h. gestreckte oder verzweigte) und Wechselwirkungseigenschaften sowie Bildung von Assoziationen der genannten Komponenten im wässrige Lösung hervorgerufen sein.

- 8 Aus dem Vergleich zwischen der dynamischer Viskosität des Extraktes und des Filtrates der 1. Carbonatation mit der Viskosität der reinen Saccharoselösung kann festgestellt werden, dass mit Hilfe der klassischen Extraktreinigung eine Reduzierung der viskositätsbeeinflussenden Nichtsaccharosestoffe von ca. 50 % (bis zum Filtrat der 1. Carbonatation) bewirkt werden kann.
- 9 Aus der Auswertung der Prozessviskositätsverlaufes mittels Online-Rheometers (PHYSICA-RHEOSWING RSD 1-1) kann festgestellt werden, dass die chemische und die physikalische Vorgänge in der Vorkalkung und in der 1. Carbonatation großen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaft des Extraktes und des hauptgekalkten Extraktes haben und reproduzierbar sind.
- 10 Aus der Auswertung des Viskositätsverlaufes in den genannten Prozessschritten wurden die ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge in situ differenziert und bewertet.
- 11 Durch die Berechnung der Geschwindigkeit der Viskositätsänderungen ($\Delta\eta/\Delta t$) während der Vorkalkung wurde der optimale pH-Wert-Endpunkt der Vorkalkung ermittelt. Weiterhin wurde der Einfluss der Vorkalkungstemperatur auf die Lage des pH-Wertes am optimalen Flockungspunkt bestimmt und die Temperatur-Verweilzeit-Korrelation der Vorkalkung bei einstufiger bzw. progressiver Vorkalkung quantifiziert.
- 12 Allgemein kann konstatiert werden, dass die kalte Fahrweise der Vorkalkung einen positiven Einfluss auf die Zunahme der effektiven Alkalität und des Extraktreinigungseffektes sowie einen positiven Einfluss auf die Abnahme der Farbe des gereinigten Extraktes und des Dicksaftes und auf die Abnahme des Kalksalzgehaltes des gereinigten Extraktes liefert.

Es wurde bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung im Vergleich zur heißen Fahrweise eine Farb-Abnahme des Dicksaftes von ca. 200 IE (pro 17 K) festgestellt.
- 13 Der positive Einfluss der kalten Fahrweise der Vorkalkung auf die effektive Alkalität des Filtrates der 1. Carbonatation wurde von ca. 23 % (pro 17 K)

festgestellt. Die höhere effektive Alkalität bei der Durchführung der kalten Fahrweise der Vorkalkung hat eine höhere Thermostabilität des gereinigten Extraktes zur Folge.

- 14 Bei der Durchführung der heißen Fahrweise der Vorkalkung wurde im Vergleich zur kalten Fahrweise eine Zunahme des Kalksalzgehaltes von ca. 33 % (pro 17 K) festgestellt. Der Kalksalzgehalt des gereinigten Extraktes spielt für die Belagbildung in der Verdampfstation eine große Rolle. Der Extraktreinigungseffekt wurde bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung im Vergleich zur heißen Fahrweise (pro 17 K) um ca. 2,7 % gesteigert.
- 15 Bei der kalten Fahrweise der Vorkalkung soll die Temperatur-Verweilzeit-Korrelation in der Vorkalkung möglichst genau beibehalten werden. Die kalte Fahrweise der Vorkalkung ist gegen eine Kontamination besonders auffällig. Deshalb soll ein pH-Wert von ca. 9,0 in der ersten Vorkalkungskammer für die Verhinderung einer Kontaminationsausbreitung beibehalten werden. Als Vorteile sind zu nennen: verbesserte effektive Alkalität, geringere Farbe, höherer Extraktreinigungseffekt, geringerer Kalksalzgehalt und verbesserte Thermostabilität des gereinigten Extraktes.
- 16 Aus der Analyse des Viskositätsverlaufes der 1. Carbonatation kann die Bestimmung des optimalen pH-Wert-Endpunktes der 1. Carbonatation erfolgen. Diese hat eine große technologische Bedeutung.
- 17 Aus der Auswertung des Einflusses von Dextrankonzentration auf die Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation kann nachgewiesen werden, dass die Erhöhung der Dextrankonzentration sowohl in der Modelllösung als auch in den Extrakten aus großtechnischen Anlagen zur Verschlechterung der Filtrierbarkeit der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation und zur Zunahme der Viskosität des Filtrates der 1. Carbonatation führen kann. Dies kann durch Adsorption der negativ geladenen Dextrane auf der Oberfläche der positiv geladenen CaCO_3 -Kristalle erfolgen, was zu einer Reduzierung der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Neigung zur Feinkornbildung führen kann. Das Resultat ist die Bildung von Feinpartikeln der Aggregatteilchen in der Calciumcarbonatsuspension der 1. Carbonatation.
- 18 Durch die Zunahme der Feinpartikelbildung wird eine Erhöhung des Widerstands des Filterkuchens, eine Abnahme der Porosität des Filterkuchens und eine Zunahme des FK-Wertes bewirkt.

- 19 Noch vorhandenes Dextran im Filtrat der 1. Carbonatation ist für die bekannten Filtrationsprobleme der Calciumcarbonatsuspension der 2. Carbonatation bei der Verarbeitung alterierter bzw. frostgeschädigter Rüben verantwortlich.
- 20 Die auf Anregung der Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt entwickelte rheologische Methode zur Bestimmung der Dextranaseaktivität ist für die Optimierung des Einsatzes von Dextranase bei der Verarbeitung der alterierten bzw. frostgeschädigten Zuckerrüben zur Sicherung des technologischen Ablaufes sehr gut geeignet.